



# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID



EN COTUTELA CON LA

**UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA**

**“Estudio sistemático de parámetros en la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita y su implementación en un reactor electroquímico en flujo continuo”**

**Memoria**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

**P R E S E N T A**

**M.I. GERARDO IVAN LOZANO GUTIERREZ**

Directores:

Dr. Norberto Casillas Santana

Dra. Pilar Herrasti González

Madrid, junio 2017



*A mis padres*





# Agradecimientos

Un proyecto de tesis doctoral es un largo y arduo trabajo que, en gran parte, es el resultado de una serie de esfuerzos de muchas personas, sin las cuales nada de esto habría sido posible. Primero quiero agradecer a mis directores de tesis Dr. Norberto Casillas y Dra. Pilar Herrasti, cuyos conocimientos, esfuerzo y paciencia hicieron posible el enriquecimiento de los conocimientos que servirán como base en mi carrera científica.

Gracias Pilar por tu incansable dedicación y el maravilloso trato brindado no solo en el laboratorio y en materia académica sino también de forma personal, estaré siempre agradecido por la forma extraordinaria en la que nos has recibido y me da gusto considerarte una amiga.

Te agradezco Clau por todas las experiencias maravillosas que hemos tenido la fortuna de vivir, para enumerarlas necesitaría escribir un capítulo extra en la tesis. Las largas sesiones de trabajo se hicieron más fáciles gracias a tu compañía y nunca faltaron las palabras de aliento cuando las cosas no salían como esperaba.

Agradezco al grupo de trabajo MATELEC en Madrid por brindarme una de las mejores experiencias de mi vida. A Jorge por todo tu apoyo en temas de los que no tenía ni idea y también por los momentos de diversión (especialmente las clases de vuelo...) que hicieron del laboratorio una experiencia inolvidable. A María gracias por la excelente compañía durante las largas jornadas en el laboratorio y por mostrarnos las grandes (y deliciosas...) cosas que ofrece Madrid, aun creo que te quedo bueno el cocido. A Javier por las excelentes (y a veces bizarras) charlas que nunca fallaban en provocar carcajadas, ha sido tope guay...

A Sandra y Nieves por hacerme sentir bienvenido en el grupo y siempre tener una excelente disposición. A la invasión mexicana: Jenaro, Felipe y Edith que nos ayudaron a llevar un pedacito de México a Madrid. También a todos los chicos que han pasado por el laboratorio, a Jesús, Mario y Zhiao que complementan el grupo a la perfección.

A la Dra. Roxana y al Dr. Max por sus consejos y apoyo en todo lo relativo al proyecto de tesis, además del excelente trato y disposición.

A todos los chicos con los que conviví estos últimos años en el CUCEI, a Divino y Andrés, gracias por las risas (a veces de desesperación) que ayudaron a sobrevivir las duras enseñanzas del Dr. Víctor.

Al grupo de trabajo dirigido por el Dr. Carlos Ponce en Southampton por todo el apoyo y excelente trato prestado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado otorgada y el apoyo de beca mixta para la realización de la estancia en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). También agradezco a la Universidad de Guadalajara (UdG) y la UAM por el financiamiento otorgado para la estancia en la Universidad de Southampton.

Por último, aunque no por eso menos importante, quiero agradecer a mis padres. Un párrafo en una tesis doctoral no podría hacer justicia a los esfuerzos y sacrificios que han realizado para ayudarme a llegar hasta aquí, aun así, quiero agradecerles sus consejos y apoyo incondicional, sin ustedes, nada de esto habría sido posible.

# Índice

Índice de figuras .....	7
Índice de tablas .....	15
Resumen .....	19
Summary .....	21
Justificación .....	23
Objetivos .....	24
Objetivo general .....	24
Objetivos particulares .....	24
<b>Chapter I. Introduction .....</b>	<b>29</b>
1.1 Magnetic nanoparticles. ....	29
1.2 Magnetite nanoparticle synthesis methods .....	34
1.2.1 Co-precipitation .....	34
1.2.2 Microemulsion .....	38
1.2.3 Thermal decomposition .....	40
1.2.4 Electrochemical synthesis .....	41
References .....	48
<b>Capítulo II. Metodología experimental .....</b>	<b>61</b>
2.1 Síntesis electroquímica por lotes. ....	61
2.1.1 Escalamiento del esquema de síntesis estándar .....	62
2.1.2 Evaluación del efecto de parámetros de síntesis .....	63
2.2 Análisis del mecanismo de reacción. ....	64
2.2.1 Mediciones de pH. ....	65
2.2.2 Capturas de video .....	66

2.2.3 Experimentos en celda de doble compartimento. ....	66
2.2.4 Análisis de productos intermedios. ....	67
2.2.5 Efecto y control del oxígeno. ....	68
2.2.6 Efecto del hidrógeno. ....	69
2.3 Síntesis electroquímica en flujo continuo. ....	70
2.3.1 Diseño y construcción de la celda de flujo continuo. ....	73
2.3.2 Metodología experimental para la evaluación del desempeño de la celda de flujo. ....	77
Referencias. ....	80
<b>Capítulo III. Técnicas de caracterización .....</b>	<b>85</b>
3.1 Difracción de Rayos X (XRD). ....	85
3.1.1 Principio teórico .....	85
3.1.2 Equipo y condiciones de análisis. ....	87
3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). ....	89
3.2.1 Principio teórico. ....	89
3.2.2 Equipo y condiciones de análisis. ....	90
3.3 Magnetometría de muestra vibrante. ....	93
3.3.1 Principio teórico. ....	93
3.3.2 Equipo y condiciones de análisis. ....	94
3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). ....	95
3.4.1 Principio teórico .....	96
3.4.2 Equipo y condiciones de análisis. ....	99
3.5 Espectroscopia Mössbauer. ....	101
3.5.1 Principio teórico. ....	101
3.5.2 Arreglo experimental. ....	104

Referencias.....	107
<b>Capítulo IV. Síntesis electroquímica por lotes.....</b>	<b>113</b>
4.1 Síntesis estándar .....	113
4.2 Efecto de la corriente .....	124
4.3 Efecto de la temperatura.....	133
4.4 Tiempo de síntesis.....	139
4.6 Incremento del tamaño de síntesis .....	143
Conclusiones. ....	148
Referencias.....	150
<b>Capítulo V. Mecanismo de formación.....</b>	<b>157</b>
5.1 Evolución del pH en función del tiempo. ....	157
5.2 Análisis de productos intermedios.....	160
5.2 Resultados para la celda de doble compartimiento.....	165
5.3 Efecto y control del oxígeno.....	167
5.4 Estudio del efecto del hidrógeno en la electrosíntesis. ....	172
5.5 Mecanismo propuesto.....	173
Conclusiones. ....	175
Referencias.....	177
<b>Capítulo VI. Síntesis electroquímica en flujo continuo .....</b>	<b>183</b>
6.1 Desempeño energético de la celda.....	183
6.2 Simulaciones con método de elemento finito (COMSOL) .....	186
6.2 Caracterización de materiales.....	195
6.2.1 Morfología.....	195
6.2.2 Composición y Estructura cristalina .....	197
6.2.3 Caracterización magnética .....	201

6.3 Efecto del flujo.....	203
6.4 Efecto de la corriente .....	207
Conclusiones. ....	211
Referencias.....	213

# Índice de figuras

## Capítulo I.

Figure 1.1 (a) Face-centered cubic spinel structure of magnetite. (b) Magnification of one tetrahedron and one adjacent octahedron sharing an oxygen atom <sup>62</sup> . .....	30
Figure 1.2 Magnetic spin alignment in different types of magnetic behavior. ....	32
Figure 1.3 Magnetization curve for a ferro/ferrimagnetic material inset: magnetization curve for a superparamagnetic material <sup>65</sup> . ....	32
Figure 1.4 Schematic representation of the coprecipitation synthesis route <sup>70</sup> . ....	35
Figure 1.5 Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. <sup>78</sup> .....	37
Figure 1.6 Schematic representation of the microemulsion (reverse micelle) synthesis route <sup>70</sup> .....	39
Figure 1.7 Schematic representation of the synthesis of magnetite nanoparticles through thermal decomposition <sup>70</sup> .....	40
Figure 1.8 Basic experimental setup for the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles. ....	42

## Capítulo II.

Figura 2.1 Arreglo experimental para la síntesis electroquímica por lotes. ....	61
Figura 2.2 Arreglo experimental para la medición del pH.....	66
Figura 2.3 Arreglo experimental para experimentos con separación de compartimientos. ....	67
Figura 2.4 Arreglo experimental para experimentos con control de Oxígeno. ....	69

Figura 2.5 Descripción general del proceso de electrocoagulación para el tratamiento de efluentes. ....	71
Figura 2.6 Diseño reportado para procesos de electrocoagulación para tratamiento de agua residual <sup>11</sup> . ....	71
Figura 2.7 Sección transversal del modelo de celda de flujo. ....	73
Figura 2.8 Acercamiento del difusor de flujo. ....	74
Figura 2.9 Vista expandida del modelo de la celda de flujo. ....	75
Figura 2.10 Prototipo de celda construido mediante impresión 3D. ....	76
Figura 2.11 Arreglo experimental para la evaluación de la celda electroquímica en flujo. ....	77
Figura 2.12 Diferentes conexiones eléctricas probadas en la síntesis en flujo continuo. A) BP-S, B) MP-S, C) MP-P. ....	78

### Capítulo III.

Figura 3.1 Diagrama esquemático del principio de difracción sobre una muestra cristalina. ....	86
Figura 3.2 Equipo de difracción Siemens D5000. ....	88
Figura 3.3 Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión. ....	90
Figura 3.4 Fotografía del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1010 (Unidad de microscopía UAM). ....	91
Figura 3.5 Esquema de preparación de muestras para TEM. ....	92
Figura 3.6 Medición del diámetro de partícula $D_p$ sobre micrografías TEM. ....	92



Figura 3.7 Esquema de funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante.	94
Figura 3.8 Magnetómetro de muestra vibratoria (VSM) MagLab de Oxford Instruments.	95
Figura 3.9 Diagrama esquemático del efecto fotoeléctrico en un átomo de oxígeno.	97
Figura 3.10 Espectro general (survey) XPS de acero laminado en frío.	98
Figura 3.11 Espectro de alta resolución para: a) O1s y b) Fe2p de una muestra de acero laminado en frío.	99
Figura 3.12 Espectrofotómetro RIBER LDM-32 en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en Ensenada.	100
Figura 3.13 Desplazamiento de las líneas de emisión y absorción.	101
Figura 3.14 Esquema general de un arreglo experimental para un espectrómetro Mössbauer.	104
Figura 3.15 Laboratorio de Mössbauer en la Universidad Autónoma de Madrid.	106

## Capítulo IV.

Figura 4.1 A) Micrografía TEM de muestra obtenida empleando esquema de síntesis estándar y B) Histograma de frecuencia correspondiente.	114
Figura 4.2 Difractograma de rayos-X para la muestra sintetizada en condiciones estándar	115
Figura 4.3 Ajuste por el método de refinamiento Rietveld de una muestra obtenida mediante una síntesis electroquímica estándar.	117

Figura 4.4 Relación entre el tamaño de partícula obtenido por mediciones directas en micrografías TEM y el de cristal mediante XRD. ....	118
Figura 4.5 Espectros Mössbauer de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ obtenido mediante una síntesis electroquímica estándar. A la izquierda el espectro registrado a temperatura ambiente, a la derecha el espectro a 77K.....	119
Figura 4.6 Curva de magnetización a temperatura ambiente para la muestra obtenida por la síntesis estándar.....	120
Figura 4.7 Comparación de histogramas para síntesis empleando hierro de distinta pureza. ....	120
Figura 4.8 Difractogramas obtenidos de muestras sintetizadas empleando hierro de distinta pureza. ....	121
Figura 4.9 Escaneo a baja resolución para la muestra sintetizada empleando acero de bajo carbón.....	122
Figura 4.10 Análisis de XPS de alta resolución para la muestra sintetizada con acero de bajo carbón para las regiones: Fe 2p, O 1s y C 1s .....	123
Figura 4.11 Micrografías TEM para síntesis realizadas con una corriente de A) 50 mA, B) 100 mA, C) 150 mA y D) 200 mA. ....	124
Figura 4.12 A) Histogramas y B) Diagramas de caja para la síntesis con diferentes corrientes.....	125
Figura 4.13 Comparación de los difractogramas obtenidos para la síntesis con variaciones de corriente. ....	128
Figura 4.14 Ajuste Rietveld para la muestra sintetizada con 50 mA. ....	129
Figura 4.15 Espectros Mössbauer de las muestras sintetizadas a 50mA (izquierda) y 100mA (derecha).....	131

Figura 4.16 Comparación de curvas de magnetización obtenidas para experimentos con variación de corriente. ....	132
Figura 4.17 Comparación de A) Histogramas de frecuencia y B) Diagramas de caja para síntesis realizadas a diferentes temperaturas. ....	134
Figura 4.18 Diagrama esquemático del efecto de la temperatura en la velocidad de nucleación y crecimiento. ....	135
Figura 4.19 Comparación de difractogramas obtenidos para síntesis realizadas a diferentes temperaturas. ....	136
Figura 4.20 Comparación de curvas de magnetización para síntesis a diferentes temperaturas. ....	138
Figura 4.21 Micrografías TEM obtenidas para: A) 45, B) 60, C) 75 y D) 90 minutos de electrosíntesis. ....	139
Figura 4.22 Diagramas de caja para las síntesis con variación de tiempo. ....	139
Figura 4.23 Efecto del tiempo en las fases de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. ....	141
Figura 4.24 Comparación de difractogramas con variación del tiempo de síntesis. ....	142
Figura 4.25 Comparación de curvas de magnetización para síntesis a diferentes tiempos. ....	143
Figura 4.26 Comparación de histogramas y diagramas de caja para el incremento del tamaño de síntesis. ....	144
Figura 4.27 Difractogramas obtenidos para síntesis de diferentes tamaños. ....	145
Figura 4.28 Curvas de magnetización para diferentes tamaños de síntesis. ....	146

Figura 4.29 Gráfico de masa de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ obtenida en función del tamaño de ánodo.	147
---	-----

## Capítulo V.

Figura 5.1 Evolución del pH en función del tiempo durante síntesis electroquímica con 2 cm de separación.	158
Figura 5.2 Capturas de video durante la síntesis electroquímica.	159
Figura 5.3 Capturas de video de la electrosíntesis en presencia de fenolftaleína.	160
Figura 5.4 Evolución de la coloración del electrolito en función del tiempo (numeración en minutos).	161
Figura 5.5 Comparación de difractogramas de muestras obtenidas con diferentes tiempos de síntesis.	162
Figura 5.6 Micrografías TEM de muestras sintetizadas con diferentes intervalos de tiempo.	163
Figura 5.7 Evolución de la síntesis en una celda de doble compartimento.	166
Figura 5.8 Micrografía e histograma de frecuencia para la síntesis empleando celda de doble compartimento.	167
Figura 5.9 Efecto de la ausencia de oxígeno en la electrosíntesis y posterior agitación en diferentes recipientes.	168
Figura 5.10 Difractogramas obtenidos para muestras sintetizadas en ausencia de oxígeno y posterior agitación en A) vaso de precipitado y B) matraz.	169
Figura 5.11 Difractogramas de materiales sintetizados bajo diferentes flujos de oxígeno.	170

Figura 5.12 Espectro a 77K de la muestra sintetizada con flujo de oxígeno de 35 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> .....	170
Figura 5.13 Efecto del burbujeo de hidrógeno gas sobre una muestra de $\gamma$ – <i>FeOOH</i> .....	172

## Capítulo VI.

Figura 6.1 Voltaje de celda (A) y valor de pH a la salida durante el proceso de electrosíntesis (B).....	183
Figura 6.2 Distribución de velocidad de flujo para el difusor, escala de color en (cm/s). .....	188
Figura 6.3 Distribución de velocidad de flujo el cuerpo principal de la celda, escala de color en (cm/s).....	188
Figura 6.4 Distribución del número de Reynolds en el cuerpo principal de la celda. .....	190
Figura 6.5 Distribución de potencial (escala de color en V) en el electrolito y líneas de corriente para la configuración en serie. ....	191
Figura 6.6 Distribución de potencial (escala de color en V) en el electrolito y líneas de corriente para la configuración en paralelo.....	192
Figura 6.7 Distribución de densidad de corriente en los electrodos y líneas de corriente para la configuración en serie. ....	193
Figura 6.8 Distribución de densidad de corriente en los electrodos y líneas de corriente para la configuración en paralelo.....	194
Figura 6.9 Micrografías TEM para: a) BP-S, b) MP-S, c) MP-P. ....	195

Figura 6.10 Comparación de histogramas de frecuencia para las síntesis en flujo continuo.....	196
Figura 6.11 Comparación de difractogramas para la síntesis en flujo continuo con diferentes configuraciones eléctricas. ....	198
Figura 6.12 Ajuste de refinamiento Rietveld para la configuración MP-P.....	199
Figura 6.13 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las síntesis en flujo continuo con diferentes configuraciones eléctricas: a) BP-S, b) MP-S y c) MP-P	201
Figura 6.14 Curvas de magnetización a 300 K para las configuraciones: MP-P, MP-S y BP-S. ....	202
Figura 6.15 Micrografías TEM para la variación del flujo en MP-P A) 30 ml/min, B) 60 ml/min y C) 90 ml/min.....	203
Figura 6.16 Comparación de histogramas para la síntesis en continuo en función del flujo de electrolito.....	204
Figura 6.17 Comparación de difractogramas para diferentes valores de flujo de electrolito. ....	205
Figura 6.18 Micrografías TEM para la variación de la corriente en MP-P A) 100 mA, B) 200 mA y C) 300 mA. ....	208
Figura 6.19 Comparación de histogramas para la síntesis en continuo en función de la corriente suministrada. ....	208
Figura 6.20 Comparación de difractogramas para diferentes valores de flujo de electrolito. ....	210

# Índice de tablas

## Capítulo I.

Table 1.1 Compilation of the reaction mechanisms reported for the electrochemical synthesis of magnetite involving an electrochemical reduction of Iron hydroxide..	44
Table 1.2 Compilation of the reaction mechanisms involving a hydrogen triggered reduction of Iron hydroxide.....	45
Table 1.3 Compilation of mechanisms involving a direct reaction between $\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}$ ions and $\text{Fe}^{2+}$ oxidation due to oxygen presence.....	46

## Capítulo II.

Tabla 2.1 Resumen de parámetros experimentales para el escalamiento de la síntesis por lotes. ....	63
Tabla 2.2 Composición del acero empleado en la síntesis con materiales alternativos. ....	64

## Capítulo III.

Tabla 3.1 Intervalos de análisis de XPS .....	100
---	-----

## Capítulo IV.

Tabla 4.1 Indexación de los picos de difracción para la síntesis estándar. ....	116
---	-----

Tabla 4.2 Posiciones 2 $\theta$ e intensidades relativas para magnetita ( <b><i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i></b> ) con respecto a los planos de difracción (JCPDS 01-1111). .....	116
Tabla 4.3 Parámetros estadísticos obtenidos para la síntesis con variación de corriente. ....	126
Tabla 4.4 Resultados obtenidos para las pruebas de hipótesis de los diámetros medios de las síntesis con variación de corriente. ....	127
Tabla 4.5 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld de las síntesis con variación de corriente. ....	130
Tabla 4.6 Resultados del efecto de la corriente en el comportamiento magnético de las nanopartículas. ....	132
Tabla 4.7 Parámetros estadísticos obtenidos para la síntesis con variación de temperatura. ....	135
Tabla 4.8 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld de las síntesis con variación de temperatura. ....	137
Tabla 4.9 Resultados del efecto de la temperatura en el comportamiento magnético de las nanopartículas. ....	138
Tabla 4.10 Parámetros estadísticos obtenidos para la síntesis con variación de tiempo. ....	140
Tabla 4.11 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld de las síntesis con variación de temperatura. ....	141
Tabla 4.12 Parámetros estadísticos obtenidos para las síntesis con incremento de tamaño. ....	145
Tabla 4.13 Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para el incremento del tamaño de síntesis. ....	146



## Capítulo VI.

Tabla 6.1 Parámetros de eficiencia y velocidad de producción para diferentes configuraciones eléctricas. ....	185
Tabla 6.2 Condiciones de frontera e iniciales para el modelado del flujo. ....	187
Tabla 6.3 Reacciones electroquímicas consideradas en el modelo de distribución de corriente. ....	191
Tabla 6.4 Parámetros estadísticos para las diferentes configuraciones eléctricas estudiadas. ....	197
Tabla 6.5 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld. ....	199
Tabla 6.6 Tamaño de las nanopartículas obtenido a partir de TEM y XRD. ....	200
Tabla 6.7 Recopilación de parámetros magnéticos obtenidos para diferentes configuraciones eléctricas en la síntesis en flujo. ....	202
Tabla 6.8 Parámetros estadísticos para la síntesis en continuo en función del flujo de electrolito. ....	205
Tabla 6.9 Resultados de los refinamientos Rietveld obtenidos para la variación del flujo en la síntesis en continuo. ....	206
Tabla 6.10 Comparación de tamaños para diferentes flujos calculados mediante TEM y XRD. ....	207
Tabla 6.11 Parámetros estadísticos obtenidos de las micrografías de la variación de la corriente. ....	209



## Resumen

Las nanopartículas de magnetita han sido objeto de estudio intensivo en los últimos años, debido a su gran variedad de aplicaciones potenciales en: biomedicina, almacenamiento de información, tratamiento de efluentes, catálisis, etc. La síntesis electroquímica es una técnica alternativa al método tradicional de coprecipitación, que consiste en la aplicación de una corriente o potencial entre 2 electrodos de hierro en un medio electrolítico, bajo estas condiciones, especies iónicas de hierro pueden dar lugar a la precipitación de magnetita. Esta metodología produce materiales con un diámetro aproximado de 30 nm y una buena dispersión de tamaños, lo cual resulta ideal para aplicaciones en biomedicina. Aunque ya existen trabajos realizados sobre esta técnica, aún hay una falta de consenso en la ruta de formación de las nanopartículas y en el efecto que tienen las diferentes variables de síntesis en las características de los materiales obtenidos. Adicionalmente, una de las principales desventajas de esta metodología radica en la baja producción que presenta.

En la presente tesis se abordó esta problemática, en primera instancia, realizando un estudio de los diferentes parámetros de síntesis como: temperatura, corriente, tiempo y material de síntesis con el propósito de determinar los factores que controlan las características morfológicas, cristalinas y magnéticas de las nanopartículas obtenidas mediante esta metodología y así poder adecuar las características de los materiales a las aplicaciones deseadas.

Posteriormente, se realizaron experimentos para proporcionar mayor información acerca de la ruta de formación de las nanopartículas. Estos experimentos se basaron en la validación (o refutación) de las diferentes rutas de formación propuestas por autores previos mediante experiencias como: capturas de video, evaluación del efecto del oxígeno e hidrogeno, celdas de doble compartimiento y análisis de productos intermedios. Los resultados de esta investigación demuestran que la magnetita es precipitada debido a un proceso químico y no

electroquímico, contrario a lo reportado en la literatura. Adicionalmente, se logró refutar diversas reacciones reportadas que no suceden en la síntesis electroquímica y proponer una ruta de formación alternativa.

Por último, se abordó el tema de la producción de material desde 2 metodologías diferentes: un escalamiento directo de la síntesis estándar desarrollada previamente en el grupo de investigación y la implementación de un prototipo de celda de flujo para evaluar la viabilidad del régimen de electrolito dinámico en la obtención de nanopartículas de magnetita. Ambos acercamientos produjeron resultados satisfactorios, incrementando la cantidad de material obtenido sin comprometer las propiedades obtenidas en la metodología estándar.

## Summary

Magnetite nanoparticles have been the subject of intensive study in recent years, due to their wide variety of potential applications in: biomedicine, information storage, effluent treatment, catalysis, etc. Electrochemical synthesis is an alternative technique to the traditional coprecipitation method, which consists in the application of a current or potential between two iron electrodes in an electrolytic medium, under these conditions, ionic species of iron can give rise to the precipitation of magnetite. This methodology produces materials with a diameter of approximately 30 nm and a good size dispersion, which is ideal for applications in biomedicine. Although there's already been some research done on this subject, there is still a lack of consensus on the formation path of the nanoparticles and on the effect that the different synthesis variables have on the characteristics of the materials obtained. Additionally, one of the main disadvantages of this methodology lies in the low yield it produces.

In the present thesis, some of these problems were addressed. First, by conducting a study of the different synthesis parameters such as: temperature, current, time and synthesis material to determine the factors that control the morphological, crystalline and magnetic characteristics of the nanoparticles obtained.

Subsequently, experiments were conducted to provide more information about the nanoparticle formation pathway. These experiments were based on the validation (or refutation) of the different formation routes proposed by previous authors through experiences such as: video captures, evaluation of the effect of oxygen and hydrogen, double compartment cells and analysis of intermediates. The results of this research demonstrate that magnetite is precipitated due to a chemical process and not electrochemical, contrary to what is reported in the literature. In addition, it was possible to refute several reported reactions that do not occur in the electrochemical synthesis and propose an alternative formation route.

Finally, the subject of yield was approached from 2 different methodologies: a direct scaling of the standard synthesis previously developed in the research group and the implementation of a prototype flow cell to evaluate the viability of the dynamic electrolyte regime in the production of magnetite nanoparticles. Both approaches produced satisfactory results, increasing the amount of material obtained without compromising the properties obtained in the standard methodology.

## Justificación

Las nanopartículas magnéticas y en especial la magnetita han adquirido un gran interés en la comunidad científica en los últimos años debido a la gran cantidad de aplicaciones potenciales en diversos campos de la ciencia. La magnetita es uno de los óxidos de hierro más utilizados en aplicaciones en biomedicina, medio ambiente y dispositivos de interconversión de energía. La síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita, ha sido objeto de estudio en los últimos años debido a que las características de los materiales sintetizados no son fáciles de obtener mediante otras metodologías de síntesis como: tamaño medio entre 30 y 40 nm, partículas en medio acuoso y baja polidispersidad. Sin embargo, una de las principales limitantes de este tipo de síntesis ha sido la baja producción de material (menor a 100 mg por síntesis), adicionalmente, no se tiene un consenso en el mecanismo de formación de las partículas, lo cual es de gran importancia para poder mejorar las condiciones de síntesis y obtener materiales con menor distribución de tamaños y poder controlar sus propiedades magnéticas, composición y estructura cristalina.

La propuesta de este trabajo es aplicar un método sencillo como es la electrosíntesis con un control estricto de los parámetros electroquímicos, tales como corriente, agitación, pH, geometría y composición de los electrodos para obtener nanopartículas estequiométricas y monodispersas con un tamaño medio específico (entre 30 y 40 nm). Paralelamente, se pretende escalar el proceso para la producción de nanopartículas, en primera instancia con un esquema de síntesis por lotes (batch) y posteriormente mediante el empleo de una celda electroquímica en flujo continuo, en donde se estudie la distribución de corriente, potencial y flujo para obtener nanopartículas de magnetita en cantidades apreciables con una estequiometría correcta y monodispersas.

## Objetivos

### Objetivo general

Investigar condiciones de electrosíntesis de magnetita en una celda de tamaño convencional empleando electrodos de hierro de diferente composición. Una vez analizados los parámetros como: corriente, temperatura y tiempo de síntesis, se tratará de esclarecer el mecanismo de formación de la magnetita mediante una serie de experimentos para brindar más información a los mecanismos reportados hasta el momento. Una vez estudiada la síntesis en batch, se procederá a llevar a cabo un escalado de la celda a escala semipiloto empleando una celda electroquímica en flujo. Realizando a la par la caracterización de las mismas empleando técnicas de análisis superficial XPS, Difracción de rayos-X, micrografía SEM y TEM, entre otras.

### Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de magnetita variando los parámetros de síntesis: corriente/potencial, temperatura, tiempo de síntesis y material de síntesis.
- Caracterizar la morfología, composición y propiedades magnéticas de los nanomateriales producidos mediante distintas técnicas, como:
  - Difracción de rayos-X (XRD).
  - Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).
  - Espectroscopia Mossbauer.
  - Microscopia electrónica de transmisión (TEM)
  - Propiedades magnéticas mediante el magnetómetro de muestra vibrante (VSM)



- Estudiar el mecanismo de electrosíntesis que ocurre en la celda tomando en cuenta las variaciones en la concentración de las especies presentes en el medio de reacción (por ejemplo: cambios en el pH) y el efecto de variables de proceso como: oxígeno e hidrógeno disueltos.
- Escalar la síntesis en esquema por lotes, manteniendo las mismas características de morfología, estructura cristalina y propiedades magnéticas que en la síntesis a escala estándar.
- Diseñar, construir y evaluar una celda electroquímica en flujo continuo para el escalamiento del proceso de síntesis.
- Caracterizar los materiales obtenidos a partir del esquema de síntesis en flujo continuo y comparar sus características morfológicas, químicas y magnéticas con las del material obtenido en la síntesis batch.



# CHAPTER I

## INTRODUCTION



## Chapter I. Introduction

### 1.1 Magnetic nanoparticles.

From the original challenge to the science community posed by Richard Feynman in his 1959 lecture “There’s room at the bottom”<sup>1</sup> and K. Eric Drexler’s “*Engines of Creation*” and his panic inducing “grey goo”<sup>2</sup>, nanotechnology has become a very real part of scientific research, and also daily life, with well over a thousand consumer products from more than 500 companies in 32 countries worldwide<sup>3,4</sup>. The manipulation of matter at the nanometric scale has found a wide variety of applications in several areas, for instance, from day to day life uses such as titanium dioxide nanoparticles in sunscreen or silver nanoparticles in food packaging, all the way to highly specialized fields such as: Energy production and storage, industrial applications, medicine and environmental remediation<sup>4</sup>.

The definition of Nanotechnology varies from source to source, but in general it could be defined as a research field that develops new materials, devices and systems at nanoscale sizes, which exhibit properties and behaviors that differ from its bulk scale counterparts<sup>5</sup>. In the context of nanoparticles, nanoscale usually falls in the range between 1 and 100 nm, where we can find objects as small as a glucose molecule and no bigger than some viruses such as HIV and Influenza<sup>6,7</sup>.

Nanoparticles are a very big part of the nanotechnology spectrum, and just as the name suggests, they are objects within the nanometer scale that behave as a whole unit with respect to its transport and properties<sup>7</sup>. Magnetic nanoparticles (MNP’s) are a special kind of nanoparticle and in recent years, they have attracted the attention of many research groups across the world. They possess a strong response to external magnetic fields, which when combined with their small size, opens up a whole array of possible applications such as: catalysis<sup>8–15</sup>, waste water treatment<sup>16–22</sup>, data storage (electronics)<sup>23–30</sup> and several applications in the field of

medicine, some examples are: targeted hyperthermia<sup>31–45</sup>, drug delivery<sup>46–52</sup>, MRI contrast agents<sup>53–55</sup> and biosensors<sup>56–58</sup>.

MNP's are derived mostly from iron ( $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FePt$ ), cobalt ( $CoFe_2O_4$ ,  $CoPt$ ,  $Co$ ) and nickel<sup>59</sup> ( $NiFe_2O_4$ ). Iron oxides in particular render a dominant position in most applications, especially when talking about biomedicine, due to their biocompatibility, low toxicity, thermal and chemical stability<sup>60</sup>. In addition, it is the most magnetic of the natural occurring iron oxides that contributes to further applications.

Magnetite is a black magnetic mineral and one of the most common Iron oxides. It's classified as a mixed oxide containing both  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions, so its crystal structure is that of an inverse spinel in which  $Fe^{3+}$  ions occupy all the tetrahedral (A) positions and both  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  are randomly distributed on the octahedral (B) positions in equal quantities as shown in Figure 1.1. It exhibits a variety of characteristics, dependent on its temperature. There are three regions of temperature where magnetite behaves differently: (i) between 0 K and 119 K (the Verwey transition temperature), (ii) 120 K to 840 K ( $T_c$ , the Curie temperature) and (iii) above 840 K<sup>61</sup>.

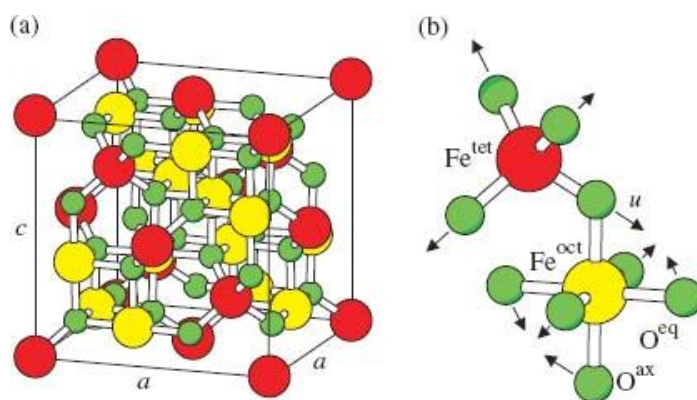


Figure 1.1 (a) Face-centered cubic spinel structure of magnetite. (b) Magnification of one tetrahedron and one adjacent octahedron sharing an oxygen atom<sup>62</sup>.

When the temperature approaches the Verwey temperature (119K), a swift change in behavior is observed. Between 120K and 119K there is a sudden drop in electrical conductivity of about 2 orders of magnitude. This change is usually associated with the ordering of  $Fe^{2+}$  cations on the B sublattice<sup>61,63</sup>.

Magnetite is classified as a ferromagnetic material, the magnetic behavior in this type of materials arises from populations of atoms that have different magnetic moment, in the case of magnetite, this difference is the product of both ionic forms of Iron being present in its structure ( $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ ). The fact that the magnetic moment (derived from electron spin) of ferrous and ferric ions in the octahedral position is opposed and different in magnitude to that from ferric ions in the tetrahedral positions (due to a different number of octahedral and tetrahedral sites), is what makes magnetite ferrimagnetic and not ferromagnetic or paramagnetic. In contrast, ferromagnetic materials possess magnetic dipoles that align parallel to each other, creating a large net magnetic moment even in the absence of an external magnetic field<sup>64</sup>.

Paramagnetism occurs in materials that have unpaired electrons. The electron spins are randomly orientated and essentially have their own magnetic moment due to weak coupling being overcome by thermal energy. When there is an external magnetic field some of the spins align with the field, depending on the moment of the material and the external field. Removal of the field enables thermal agitation to dominate; this in turn randomizes the spins so no net magnetization is observed. Figure 1.2 schematically represents the alignment of magnetic moments in different types of magnetic behaviors. When the individual magnetic moments, of the same magnitude, align opposite to each other in a way that no net magnetization is observed, the material is considered antiferromagnetic.

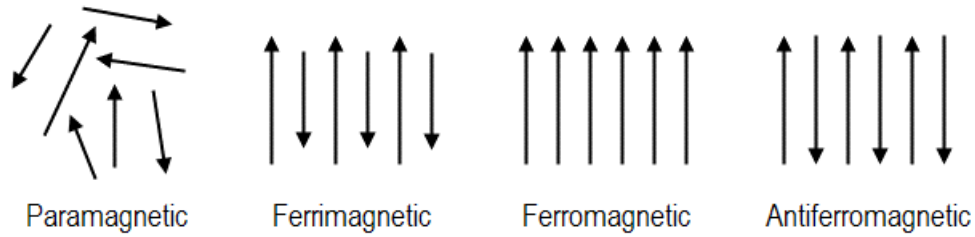


Figure 1.2 Magnetic spin alignment in different types of magnetic behavior.

When the degree of magnetization of a material is measured in the presence of a magnetic field of adjustable intensity, ferromagnetic and ferrimagnetic materials have a very similar behavior that can be graphically represented by a magnetization curve in the form of a hysteresis loop as the one shown in Figure 1.3.

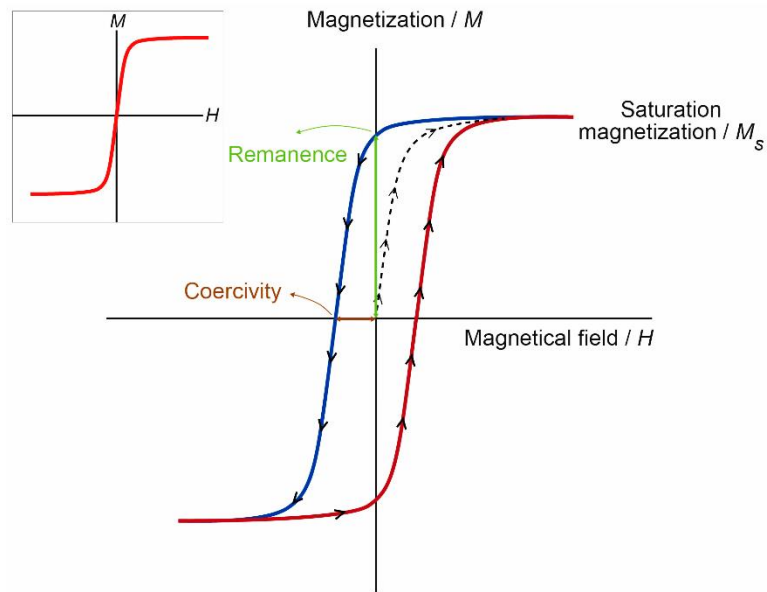


Figure 1.3 Magnetization curve for a ferro/ferrimagnetic material inset: magnetization curve for a superparamagnetic material<sup>65</sup>.

There are several parameters that can be extracted from a magnetization curve, such as the saturation magnetization ( $M_s$ ) which represents the maximum magnetization achievable under an external magnetic field. The coercive field ( $H_C$ )



describes the external magnetic field directed opposite to magnetic dipoles in the material, necessary to reduce magnetization to zero. The third parameter is the residual magnetization ( $M_R$ ) which corresponds to the remaining magnetization at zero field intensity.

When the crystal size of a ferrimagnetic material decreases, the number of magnetic domains also decreases and the crystal eventually becomes a single domain when its size drops below a critical value. A single domain magnetic crystal has no hysteresis loop; it is superparamagnetic, which means it demagnetizes completely ( $M = 0$ ) when the field is removed. It has been reported that iron oxide nanoparticles with sizes around 10 nm often display superparamagnetic behavior at room temperature<sup>66</sup> (see magnetization curve of superparamagnetic material in inset Figure 1.3).

Particle size is very influential in the magnetic behavior of magnetic nanoparticles, however, the full behavior arises from contributions of both finite size effects and interparticle interactions<sup>67</sup>. At one extreme are *type A* systems of isolated particles with nanoscale diameters, these noninteracting systems derive their unique magnetic properties strictly from the reduced size of the components, with no contribution from interparticle interactions. In *type-B* particles, the presence of a shell (often used for surface functionalization or to avoid particle aggregation) can help prevent particle-particle interactions, but often at the cost of interactions between the core and the shell. *Type-C* nanocomposites consist of magnetic particles distributed throughout a matrix, and the magnetic interactions are determined by the volume fraction of the magnetic particles and the character of the matrix. *Type-D* materials consist of small crystallites dispersed in a non-crystalline matrix. The nanostructure may be two-phase, in which nanocrystallites are a distinct phase from the matrix, or the ideal case in which both the crystallites and the matrix are made of the same material<sup>67</sup>.

The main challenge in magnetite nanoparticle synthesis consists on finding a specific set of experimental conditions that yield a material with narrow size distribution and little to no secondary species (high purity). To achieve this, a great deal of effort has been put towards investigating a wide variety of approaches to produce nanometric magnetite. Different synthesis approaches greatly influence the physical and chemical properties of the nanoparticles and are currently being studied profoundly<sup>68,69</sup>.

Given that the synthesis route is key in determining the properties of the desired material, in the next section, a compilation of some of the most reported synthesis methods is presented, including a revision of the current state of electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles to understand the possibilities and limitations of this methodology.

## 1.2 Magnetite nanoparticle synthesis methods

### 1.2.1 Co-precipitation.

The co-precipitation method is currently the most reported technique for the synthesis of magnetic nanoparticles, including magnetite. It is the most straightforward wet chemical route to synthesize magnetic nanoparticles. In co-precipitation, iron oxides ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  or  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) can be precipitated from aqueous solution containing  $\text{Fe(II)}$  and/or  $\text{Fe(III)}$  salts with the addition of a base to increase the pH value of the solution, along with suitable ageing time in an oxygen free environment. As the base is added to the iron solution (or vice versa), visual changes in the coloration of the solution become one of the most direct indicator of the species present in the reaction medium through the reaction process<sup>69</sup>. Initially the solution is colorless and as the reaction advances, it becomes light brown and the color intensifies until it becomes black indicating the formation of magnetite, a schematic representation of the synthesis is shown in Figure 1.4.

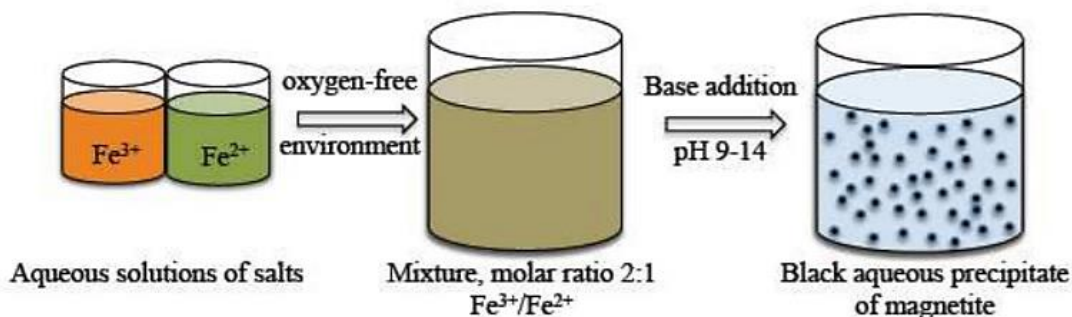
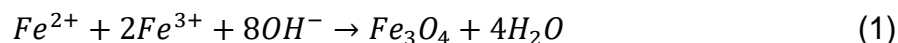


Figure 1.4 Schematic representation of the coprecipitation synthesis route<sup>70</sup>.

Equation (1) is the accepted reaction taking place and it can be observed the reaction depends on the pH value of the solution. In this case, magnetite is precipitated when the solution pH value ranges from 8 to 14<sup>69,71</sup>.



The size, shape, and composition of the magnetic nanoparticles greatly depends on the type of salts used (e.g. chlorides, sulfates, nitrates), the  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ratio, the reaction temperature, the pH value and ionic strength of the media. Once experimental conditions have been fixed, the morphology and quality of the particles is mostly reproducible<sup>60</sup>.

Due to its straightforward and relative simple methodology, the coprecipitation technique can easily produce large amounts of nanoparticles per synthesis. However, since crystal growth is mainly determined by kinetic factors, particle size distribution cannot be easily controlled. The growth mechanism can be divided into two phases; first initial short nucleation happens when the reactant's concentration approaches the critical super saturation, and second, gradual growth of the nuclei by diffusion of the solutes to the surface of the crystal. In order to obtain monodisperse iron oxide nanoparticles, the above mentioned steps should be distinguished; it is recommended that no nucleation should take place when crystal growth is being processed<sup>69,72</sup>. Baumgartner et al. in 2013, studied the nucleation

and growth process for the precipitation of magnetite in solution, using cryo-TEM imaging they could distinguish an unstable initial precursor mainly comprising of particles with an average diameter of 2 nm with a surprisingly high monodispersity. This phase appeared within the first 2 minutes after addition of iron (II and III) chloride to a dilute sodium hydroxide solution. The particles aggregated in branched networks and, at the 6-minute mark, the aggregates became locally denser and spheroidal nanoparticles (5-15 nm) formed from them. As synthesis continued, the nanoparticles increased in number and size at the expense of the initial precursor phase. Additionally, Baumgartner et al. were able to distinguish a surface roughness pattern which indicated that the nanoparticles form mainly through primary-particle aggregation rather than atomic accretion<sup>72</sup>.

Although the coprecipitation route is one of the most used technique for producing magnetite nanoparticles, the precise reaction pathways are not fully understood. Many efforts have been made to explain the precise formation route of magnetite particles, it is a rather complex process given the amount of phase transformations involved. Cornell and Giovanoli investigated the phase transformation of akageneite into goethite and/or hematite in alkaline media<sup>73</sup>. Other transformations have been studied by Gualtieri and Venturelli, who used in situ synchrotron X-ray powder diffraction to study the transformation of goethite to hematite<sup>74</sup>. Additional transformations have also been reported for hematite to magnetite<sup>75,76</sup> and lepidocrocite to maghemite.<sup>77</sup>

Ahn et al. in 2012 studied how this different phase transformations are involved in the synthesis of magnetite nanoparticles, they used X-ray diffraction and TEM imaging to characterize the materials as the ratio of ammonia to iron ions varied. They found that akageneite nucleated and transformed into goethite, which underwent a topotactic transformation to magnetite as the pH of the iron salt solution increased slowly and continuously. An additional reaction route was followed: ferrous hydroxide nucleated and transformed to lepidocrocite, which underwent a topotactic transformation to magnetite as the iron salt solution and the

base solution mixed quickly and abruptly<sup>78</sup>. A summary of the transformations studied by Ahn et al. is presented in Figure 1.5.

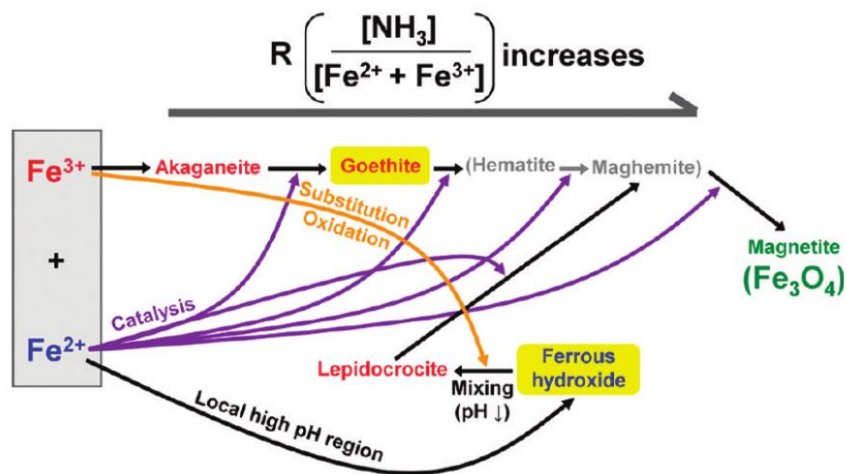


Figure 1.5 Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method.<sup>78</sup>

Magnetite nanoparticles produced with this methodology have been studied extensively and it has been reported that the experimentally determined magnetic saturation values are in the range of  $30\text{--}50 \text{ emug}^{-1}$ , which is lower than the bulk value of  $90 \text{ emug}^{-1}$  this decrease in magnetic saturation is usually attributed to the small particle size and the high surface area<sup>60,78</sup>.

Due to its natural magnetic properties,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  often aggregates to form clusters. The intermolecular interactions produced by the strong magnetic dipole–dipole interactions between the particles as well as the high surface energy of magnetic metal oxide surface contribute to the aggregation of the particles. Additionally, the nanoparticles can be easily oxidized to maghemite<sup>69,72</sup>. In order to avoid interparticle interactions and further surface oxidation, the nanoparticles are usually treated with organic or inorganic compounds stabilizers which can also help to improve particle monodispersity and size control<sup>80,81</sup>. Protection strategies can roughly be divided into two major groups: coating with organic shells, including

surfactants and polymers, or coating with inorganic components, including silica, carbon, precious metals (such as Ag and Au) or oxides, which can be created by gentle oxidation of the outer shell of the nanoparticles<sup>82</sup>. Magnetic nanoparticles can also be dispersed/embedded into a dense matrix, which is typically prepared with polymers, silica, or carbon, to form composites, the nanoparticles are then fixed in space relative to each other, which is often not desired, but also prevents or at least minimizes the agglomeration and oxidation<sup>60</sup>.

### 1.2.2 Microemulsion.

Microemulsions are often described as thermodynamically stable, isotropic dispersions of two immiscible liquids, the dispersion is usually accomplished by isolating the domains of each liquid using an interfacial layer of surfactant molecules<sup>83</sup>. The presence of surfactants leads to a decrease of the surface tension between the continuous and immiscible phases and allows to keep the droplets stable. In some respects, microemulsions can be considered as small-scale versions of emulsions in which the dispersed domain diameter varies approximately from 1 to 100 nm, usually 10 to 50 nm<sup>84</sup>. In standard scale emulsions, the drops of the dispersed phase are generally large ( $> 0.1 \mu\text{m}$ ) so that they often take on a milky, rather than a translucent appearance. For microemulsions, once the conditions are right, spontaneous formation occurs and are generally translucent due to the relative small size of the droplets formed. Nanoparticle formation occurs by mixing two identical microemulsions that contain the desired reactants, in the case of magnetite, the necessary reactants are Iron (III) and (II) salts in a 2:1 ratio and a base that can be either NaOH or  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Once the microemulsions are mixed, the microdroplets will continuously collide, coalesce, and break again, and finally a precipitate forms in the micelles. The micelles act as nanoreactors and the nanoparticles size and shape are entirely dependent on the morphology of the microemulsion droplets. As a final step, an organic solvent, such as acetone or ethanol, is used to recover the synthesized nanoparticles<sup>60</sup>. A scheme of the synthetic route is showed in Figure 1.6.

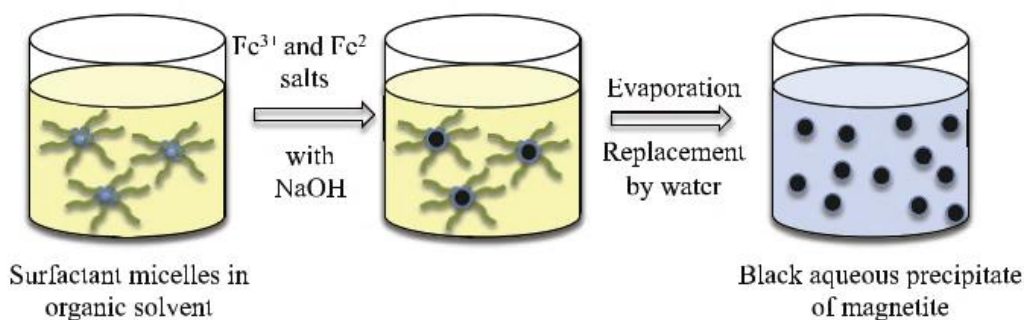


Figure 1.6 Schematic representation of the microemulsion (reverse micelle) synthesis route<sup>70</sup>.

Microemulsions have three main components: hydrophobic phase (oil), hydrophilic phase (water) and surfactant, frequently in combination with a cosurfactant. The aqueous phase may contain salt(s) and/or other compounds, and the "oil phase" may be a complex mixture of different hydrocarbons and olefins. Depending on whether water or oil is the dispersed phase, microemulsions can be classified as either oil-in-water (o/w) or water-in-oil (w/o)<sup>85</sup>. The size, shape and physical properties of the materials synthesized, depend on several parameters such as: temperature, water/oil fraction and the type and amount of surfactant employed to stabilize the microemulsion. Water-in-oil (w/o) microemulsions have been widely used to synthesize nanoparticles of various kinds<sup>86,87</sup>, including magnetic materials such as magnetite<sup>88–91</sup>. Lu et al. in 2013 studied the surfactant effects on the structure of magnetite nanoparticles in the reverse micelle technique, they used w/o microemulsions containing n-heptane as the oil phase, n-hexanol as the co-surfactant phase and various quaternary ammonium bromides as surfactants. The nanoparticles obtained had an average size of under 16 nm and they found that certain surfactant characteristics such as: head group charge, hydrophobic chain length and head group size have obvious effects on the microstructure, crystallite characteristics and stoichiometry of the nanoparticles. Depending on the surfactant, there is a variation in the vacancy and stoichiometry which affects the magnetization saturation of the particles<sup>92</sup>.



W/o microemulsion or reverse micelle technique has become an interesting alternative to the coprecipitation method, however, large scale synthesis has proven challenging, additionally the intensive use of organic solvents used for synthesis product recovery, limits the range of application for this synthesis route<sup>69,93</sup>.

### 1.2.3 Thermal decomposition

The thermal decomposition method for the synthesis of magnetic nanoparticles was first inspired by the synthesis of high quality semiconductor nanocrystals. Through this methodology, highly monodisperse magnetic nanocrystals can be obtained by the high energy decomposition of different organometallic compounds in boiling organic solvents containing stabilizing surfactants<sup>60,94</sup>. Figure 1.7 shows a schematic representation of this methodology.

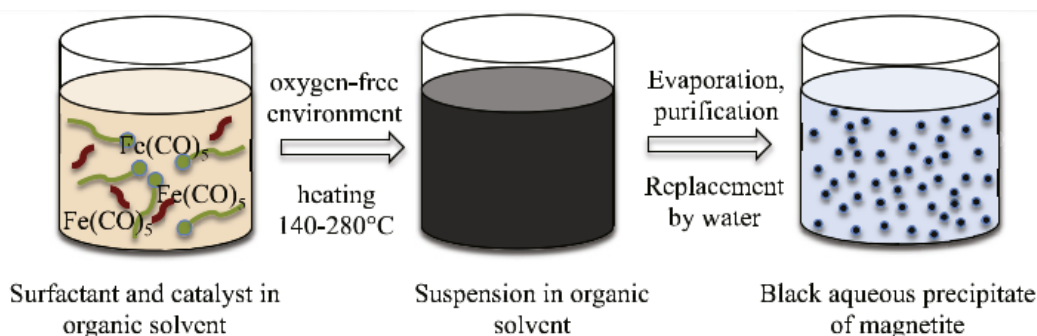


Figure 1.7 Schematic representation of the synthesis of magnetite nanoparticles through thermal decomposition<sup>70</sup>.

There are several organometallic precursors used for this synthesis route, including: acetylacetonates, cupferronates ( $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PhN}(\text{NO})\text{O}^-]_3$ ) or carbonyls<sup>95</sup>. Some of the stabilizing surfactants used are: fatty acids, oleic acids and hexadecylamine<sup>96</sup>. Depending on the ratio between organometallic compound, solvent and surfactant, it is possible to adjust not only the size but also the



morphology (shape) of the magnetic nanoparticles. Given that this methodology is based on decomposition of an organic compound at high temperatures, it is important to control synthesis temperature and time in order to obtain a material with a controlled size and morphology<sup>60</sup>.

The thermal decomposition technique, usually yields near monodisperse nanoparticles with almost spherical shape<sup>97</sup>, however the size of the nanoparticles is regularly small (less than 8 nm), this size is usually desired for applications such as MRI imaging<sup>98</sup> given that the nanoparticles have to be able to cross the blood brain barrier in order to be effective, but for some applications such as hyperthermia, larger nanoparticles (around 30 nm) are usually preferred<sup>40,99</sup>. Additionally, synthetic routes in organic media give rise to nanoparticles with hydrophobic surface characteristics which makes this material difficult to work with in biotechnology as prepared<sup>100</sup>.

#### **1.2.4 Electrochemical synthesis.**

Among the rapidly growing number of techniques used to produce magnetite nanoparticles, the electrochemical methods offer attractive features and advantages over some of their counterparts. For example, they produce a clean product with a well-controlled nanoparticle size, in the order of 20 to 30 nm, a narrow size distribution plus excellent magnetic properties, which is convenient for biomedical uses, such as hyperthermia for cancer treatment. In addition, they are suitable for scaling-up production by enlarging size and number of electrodes, varying current density, assembling a continuous electrochemical cell process or a combination of some of these approaches<sup>93,101,102</sup>.

The electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles is a relatively simple methodology that consists in passing an electric current between 2 iron electrodes, as one of the electrodes acts as anode, it electrochemically dissolves and produces ionic iron species. On the surface of the other electrode (cathode) the

reduction of water takes place, which produces both hydroxyl ions and hydrogen gas. As simple as the technique may sound, the main characteristics of magnetite nanoparticles, such as morphology, structure, size and size distribution are highly dependent on the electrochemical cell geometry and operating conditions such as: electrode separation, current density, applied cell potential, temperature, stirring and electrolyte composition<sup>93,101,102</sup>. Variations on these parameters, can change not just the size and shape of the nanoparticles, but also the crystal structure and magnetic properties<sup>69</sup>. A basic experimental setup for the electrochemical synthesis is shown in Figure 1.8.

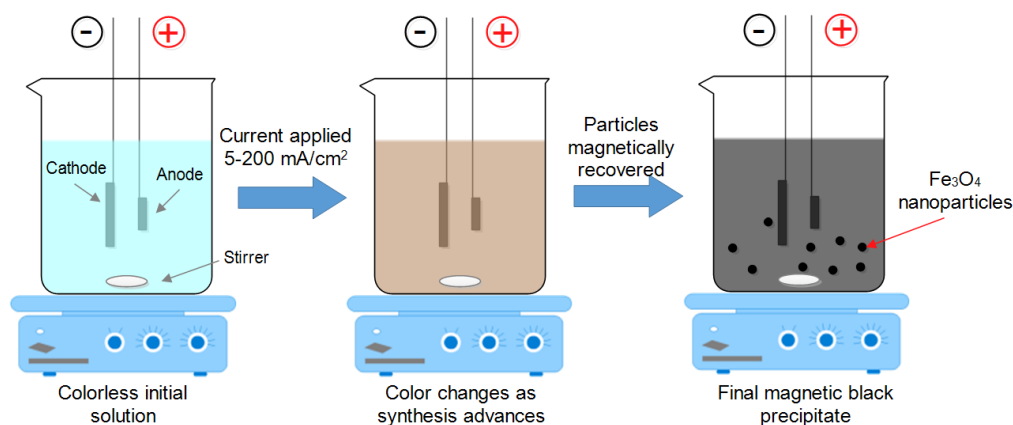


Figure 1.8 Basic experimental setup for the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles.

In recent years, the electrochemical formation of magnetite NPs, has become increasingly studied. However, the electrochemical mechanism that controls this process remains unclear<sup>93,101–103</sup>. It is well-known that the production of magnetite NPs by electrochemical methods uses a sacrificial iron anode and cathode to produce both  $\text{Fe}^{2+}$  by oxidation of Fe and  $\text{OH}^-$  during the reduction of water. However, subsequent mechanism steps can be different depending on the source.

As can be seen in Table 1.1, some authors have reported that further oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions to  $\text{Fe}^{3+}$  can occur due to the high potential or current applied<sup>93,101,103–106</sup>,

these ferric species can then form ferric hydroxides in the presence of an alkaline media that can, in turn, be reduced on the cathode surface to produce the desired iron oxide, such is the case of the research conducted by Ying et al. in 2002. They studied the effect of deionized and tap water on the iron species concentration in the electrolyte during the electrosynthesis. They found that although it is possible to use tap water as electrolyte, the presence of Ca and Mg ions may result in their precipitation or incorporation in the magnetite nanoparticles causing much lower magnetic susceptibility<sup>101</sup>.

Cabrera et al. in 2008 studied the effect of current and electric potential on the morphology and structure of magnetite nanoparticles using an aqueous solution of  $\text{Me}_4\text{NCl}$  as supporting electrolyte, they proposed that the particles may be formed in their last step through the electrochemical reduction of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  on the cathode surface as mentioned by Ying et al<sup>93</sup>. Alternatively, Rodríguez-López et al. in 2012 proposed an electrochemical route using dissymmetric potential pulses in  $\text{KCl}$  0.5 M as supporting electrolyte, and although they propose that the Iron (III) species to be reduced is (lepidocrocite), they also mention that the reduction takes place on the surface of the cathode<sup>103</sup>. However, these mechanisms have been received with some skepticism, because there is not a clear path for a solid species such as ferric hydroxide to reach the surface of the cathode to undergo reduction. Even when a soluble species such as  $\gamma\text{-FeOOH}$  is formed, access to the cathode surface can be hindered due to the violent bubbling of hydrogen gas caused by water reduction.

Table 1.1 Compilation of the reaction mechanisms reported for the electrochemical synthesis of magnetite involving an electrochemical reduction of Iron hydroxide.

Description	Mechanism	Author
Iron hydroxide reduction on Cathode's surface	<p><b>Anodic:</b></p> $I, II, IV Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ $I-IV Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ $IV Fe + 3OH^{-} \leftrightarrow \gamma - FeOOH$ $II H_2O \leftrightarrow 2H^{+} + 2e^{-} + \frac{1}{2} O_2$ <p><b>Cathodic:</b></p> $II-IV 2H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow H_2 + 2OH^{-}$ $I 4H^{+} + O_{2(g)} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$ $I 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_{2(g)}$ $III Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ $III NO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow NO_2^{-} + 2OH^{-}$ $I-III 3Fe(OH)_{3(s)} + H^{+} + e^{-} = Fe_3O_{4(s)} + 5H_2O$ $IV 3\gamma - FeOOH + e^{-} \leftrightarrow Fe_3O_{4(s)} + H_2O + OH^{-}$ <p><b>In solution:</b></p> $I-IV Fe^{3+} + OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)}$ $I Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O$	<p>I. T. Ying et al. (2002)<sup>101</sup>  II. L. Cabrera et al. (2008)<sup>93</sup>  III. M. Ibrahim et al. (2009)<sup>104</sup>  IV. A. Rodríguez et al. (2012)<sup>103</sup></p>

Some authors have proposed an alternative mechanism involving the reduction of an Iron (III) species with the hydrogen gas produced on the cathode<sup>107–109</sup>. This type of mechanism is reported in the research conducted by Melnig et al. They synthesized magnetite through an electrochemical route employing Poly(amidehydroxyurethane) as a template for the formation of the particles. The mechanism they reported involved the electrochemical formation of  $\gamma$ -FeOOH on the anode and a subsequent reduction in solution, due to the hydrogen gas produced on the cathode surface. Melnig et al. sustain this affirmation by the appearing of a green–brown color in front of the cathode. A similar mechanism is reported by J. Manrique Julio et al. in their 2016 research, they used a reactor composed of a monopolar arrangement of carbon–steel ASTM A36 electrodes and

1000 cm<sup>3</sup> of a 0.04 M NaCl solution<sup>109</sup>. The mechanism they reported, includes the reduction of lepidocrocite with hydrogen gas as the last step in magnetite formation and they mention that this process may help explain the importance of the electrode separation due to the fact that the synthesis is directly affected by it, to the point of it not being feasible when the separation is larger than 5 cm<sup>93</sup>. However, as J. Manrique Julio et al. mentions: “This last formation stage is still the subject of discussion, and it has been both accepted and rejected by members of the scientific community. This is because the hydrogen escapes from the system as bubbles form and does not travel through the body of the solution for systems such as the one used in the present study.” A compilation of this type of mechanism is presented in Table 1.2.

Table 1.2 Compilation of the reaction mechanisms involving a hydrogen triggered reduction of Iron hydroxide.

Description	Mechanism	Author
Hydrogen gas as a reducing agent of iron hydroxide	<b>Anodic:</b> ${}^{\text{III}}\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$ ${}^{\text{I}}, {}^{\text{II}}\text{Fe} + 3\text{OH}^{-} \leftrightarrow \gamma - \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + 3e^{-}$ <b>Cathodic:</b> ${}^{\text{I}}, {}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O} + e^{-} \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^{-}$ <b>In solution:</b> ${}^{\text{III}}\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^{-} + 4[\text{H}_2\text{O}]_{\text{soln}} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^0$ ${}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^0 + \text{O}_2 \rightarrow 4\gamma - \text{FeOOH} + 6\text{H}_2\text{O}$ ${}^{\text{I}}, {}^{\text{III}}3\gamma - \text{FeOOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	I. S. Franger et al. (2004) <sup>107</sup> II. V. Melnig et al. (2011) <sup>108</sup> III. J. Manrique et al. (2016) <sup>109</sup>

The direct reaction between ferrous and ferric ions formed on the anode's surface has also been suggested as an electrochemical formation mechanism for magnetite<sup>105,106</sup> but there is a lack of further explanation on this. Methods similar to the one proposed by Starowicz et al.<sup>110</sup> suggest that in an oxygen free medium, the mechanism follows the well-known Schikorr reaction after formation of Fe(OH)<sub>2</sub> in solution, additionally the production of oxygen on the anode can intervene in the reaction. Dissolved oxygen as an oxidizing agent for ferrous hydroxide in solution

to produce magnetite has also been reported in several papers<sup>102,111</sup>. This reaction mechanism seems the most likely, but more information is needed to support its validity. A brief compilation of some of these mechanisms is presented in Table 1.3. Due to the lack of consensus on the mechanism, this thesis aims to bring new information that can either confirm or refute some of the different proposed mechanisms. Several strategies exist to provide relevant information that can help to accomplish this goal. These include video frames captures, analysis of reaction products by X-ray diffraction (XRD) and transmission electronic microscopy (TEM) at different intervals, use of membranes to separate anodic and cathodic reactions, displacement of dissolved oxygen and injection of hydrogen gas into the reaction medium with further analysis of the reaction products. Additionally, this thesis aims to address another of the main drawbacks of electrochemical synthesis, namely, the low yield obtained for lab scale experiments. To accomplish this, scale up experiments are conducted, including a direct increment in the synthesis dimensions and the implementation of a prototype electrochemical flow cell.

Table 1.3 Compilation of mechanisms involving a direct reaction between  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions and  $Fe^{2+}$  oxidation due to oxygen presence.

Description	Mechanism	Author
Direct reaction between $Fe^{2+}$ and $Fe^{3+}$	<b>Anodic:</b> $^I, ^{II}Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $^I, ^{II}Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ <b>Cathodic:</b> $^I 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$ $^{II} 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ <b>In solution:</b> $^I, ^{II}Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \leftrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O$ $^{II} 2Fe^{3+} + 6OH^- \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$	I. W. Ying et al. (2005) <sup>105</sup> II. H. Karami et al. (2012) <sup>106</sup>

Description	Mechanism	Author
Oxygen as oxidant agent	<b>Anodic:</b> $^I Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$	I. C. Pascal et al. (1999) <sup>112</sup> II. D. Gopi et al. (2011) <sup>111</sup>

<p>and subsequent in solution precipitation</p>	$\text{II-IV } Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ $\text{I, II, IV } H_2O \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_2$ $\text{III } 4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$ <p><b>Cathodic:</b></p> $\text{I-IV } H_2O + e^{-} \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^{-}$ <p><b>In solution:</b></p> $\text{II } 2Fe^{2+} + Fe(ClO_4)_2 + 8H^{+} + 4\left(\frac{1}{2}O_2\right) \rightarrow$ $Fe_3O_{4(s)} + 2HClO_{4(l)} + 3H_{2(g)}$ $\text{III } Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$ $\text{III } 3Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe(OH)_2 + 2FeOOH + H_2O$ $\text{III } Fe(OH)_2 + FeOOH \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O$ $\text{IV } 3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2 \text{ (Schikorr)}$	<p>III. F. Fajaro et al. (2012)<sup>102</sup></p> <p>IV. M. Starowicz et al. (2011)<sup>110</sup></p>
---	---	---

## References.

1. Richard P. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **23**, 22–36 (1960).
2. Drexler, K. & Minsky, M. Engines of creation. (1990).
3. Maynard, A. D. *et al.* Safe handling of nanotechnology. *Nature* **444**, 267–269 (2006).
4. Vance, M. E. *et al.* Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1769–1780 (2015).
5. Mongillo, J. *Nanotechnology 101*. (Greenwood Publishing Group, 2007).
6. Yokel, R. a & Macphail, R. C. Engineered nanomaterials: exposures, hazards, and risk prevention. *J. Occup. Med. Toxicol.* **6**, 7 (2011).
7. Horikoshi, S. & Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013). doi:10.1002/9783527648122
8. Boal, A. K. in *Nanoparticles: Building blocks for Nanotechnology* (ed. Rotello, V.) 1–27 (Springer US, 2004).
9. Walker, J. S., Straguzzi, G. I., Manogue, W. H. & Schuit, G. C. A. Carbon monoxide and propene oxidation by iron oxides for auto-emission control. *J. Catal.* **110**, 298–309 (1988).
10. Li, P., Miser, D. E., Rabiei, S., Yadav, R. T. & Hajaligol, M. R. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **43**, 151–162 (2003).
11. Li, Z., Chen, H., Bao, H. & Gao, M. One-Pot Reaction to Synthesize Water-Soluble Magnetite Nanocrystals. *Chem. Mater.* **16**, 1391–1393 (2004).
12. Shin, E.-J., R. Hajaligol, M. & Rasouli, F. Heterogeneous cracking of catechol under partially oxidative conditions. *Fuel* **83**, 1445–1453 (2004).
13. Mohapatra, M. & Anand, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides – a review. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2**, 127–146 (2010).
14. Doh, C. H. *et al.* Effect of silicon content over Fe-Cu-Si/C based composite



- anode for lithium ion battery. *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**, 309–312 (2008).
15. Choi, S. & Manthiram, A. Synthesis and Electrode Properties of Metastable  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_{9-\delta}$  Spinel Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1623 (2000).
  16. Zhang, Y., Xu, S., Luo, Y. & Pan, S. Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment. *J. Mater. Chem.* **21**, 3664–3671 (2011).
  17. Sun, H., Cao, L. & Lu, L. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Res.* **4**, 550–562 (2011).
  18. Bolto, B. Magnetic particle technology for wastewater treatment. *Waste Manag.* **10**, 11–21 (1990).
  19. Hu, J., Chen, G. & Lo, I. M. C. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* **39**, 4528–4536 (2005).
  20. Wang, L., Li, J., Jiang, Q. & Zhao, L. Water-soluble  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions from waste water. *Dalt. Trans.* **41**, 4544–4551 (2012).
  21. Chandra, V., Park, J., Chun, Y. & Lee, J. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano* **4**, 3979–3986 (2010).
  22. Nishijima, S. & Takeda, S. Superconducting high gradient magnetic separation for purification of wastewater from paper factory. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **16**, 1142–1145 (2006).
  23. Xu, X., Friedman, G., Humfeld, K. D., Majetich, S. A. & Asher, S. A. Synthesis and Utilization of Monodisperse Superparamagnetic Colloidal Particles for Magnetically Controllable Photonic Crystals. *Chem. Mater.* **14**, 1249–1256 (2002).
  24. Yakushiji, K. *et al.* Enhanced tunnel magnetoresistance in granular nanobridges. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 515 (2001).
  25. Graf, H., Vancea, J. & Hoffmann, H. Single-electron tunneling at room temperature in cobalt nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1264 (2002).
  26. Fiete, G. A., Zarand, G., Halperin, B. I. & Oreg, Y. Kondo effect and STM

- spectra through ferromagnetic nanoclusters. *Phys. Rev. B* **66**, 24431 (2002).
27. Xu, C., Li, Z.-Y., Dikshtein, I. E., Shavrov, V. G. & Hui, P. M. Giant magnetoresistance in a three-dimensional lattice of dipolar interacting magnetic nanoparticles. *Phys. Lett. A* **291**, 325–332 (2001).
  28. Kechrakos, D. & Trohidou, K. N. Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4574 (2002).
  29. Ram, S. & Frankwicz, P. S. Granular GMR Sensors of Co-Cu and Co-Ag Nanoparticles Synthesized through a Chemical Route Using NaBH<sub>4</sub>. *Phys. status solidi* **188**, 1129–1140 (2001).
  30. Frolov, G. I. Film carriers for super-high-density magnetic storage. *Tech. Phys.* **46**, 1537–1544 (2001).
  31. Mendoza Zélis, P., Pasquevich, G. A., Stewart, S. J., Fernández van Raap, M. B. & Apesteguy, J. Structural and magnetic study of zinc-doped magnetite nanoparticles and ferrofluids for hyperthermia applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, (2013).
  32. Alves, A. F. et al. Gelatine-assisted synthesis of magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia. *J. Nanoparticle Res.* **18**, (2016).
  33. Hilger, I. In vivo applications of magnetic nanoparticle hyperthermia. *Int. J. Hyperth.* **29**, 828–834 (2013).
  34. Fantechi, E., Innocenti, C. & Albino, M. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **380**, 365–371 (2015).
  35. Li, T., Huang, C., Ruan, P. & Chuang, K. In vivo anti-cancer efficacy of magnetite nanocrystal-based system using locoregional hyperthermia combined with 5-fluorouracil chemotherapy. *Biomaterials* **34**, 7873–7883 (2013).
  36. Sun, S. & Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8204–8205 (2002).
  37. Kim, D., Lee, S., Im, K., Kim, K. & Kim, K. Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *Curr. Appl. Phys.* **6**, e242–e246 (2006).

38. Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Fähling, H. & Roland Felix. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413–419 (1999).
39. Kikumori, T., Kobayashi, T., Sawaki, M. & Imai, T. Anti-cancer effect of hyperthermia on breast cancer by magnetite nanoparticle-loaded anti-HER2 immunoliposomes. *Breast Cancer Res. Treat.* **113**, (2009).
40. Hergt, R. & Dutz, S. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, (2006).
41. Ito, A., Shinkai, M. & Honda, H. Heat shock protein 70 expression induces antitumor immunity during intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles. *Cancer Immunol. Immunother.* **52**, 80–88 (2003).
42. Ito, A., Tanaka, K., Honda, H. & Abe, S. Complete regression of mouse mammary carcinoma with a size greater than 15 mm by frequent repeated hyperthermia using magnetite nanoparticles. *J. Biosci. Bioeng.* **96**, 364–369 (2003).
43. Ito, A., Honda, H. & Kobayashi, T. Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of ‘heat-controlled necrosis’ with heat shock protein. *Cancer Immunol. Immunother.* **55**, 320–328 (2006).
44. Ito, A., Kuga, Y., Honda, H. & Kikkawa, H. Magnetite nanoparticle-loaded anti-HER2 immunoliposomes for combination of antibody therapy with hyperthermia. *Cancer Lett.* **212**, 167–175 (2004).
45. Jordan, A. *et al.* Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro. *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 185–196 (1999).
46. Dobson, J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Drug Dev. Res.* **67**, 55–60 (2006).
47. Zhang, J., Srivastava, R. & Misra, R. Core–Shell Magnetite Nanoparticles

- Surface Encapsulated with Smart Stimuli-Responsive Polymer: Synthesis, Characterization, and LCST of Viable Drug-Targeting Delivery System. *Langmuir* **23**, 6342–6351 (2007).
48. Lee, J., Lee, N., Kim, H. & Kim, J. Uniform Mesoporous Dye-Doped Silica Nanoparticles Decorated with Multiple Magnetite Nanocrystals for Simultaneous Enhanced Magnetic Resonance Imaging, Fluorescence Imaging, and Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 552–557 (2010).
  49. Sun, C., Lee, J. & Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1252–1265 (2008).
  50. Zhang, J., Rana, S., Srivastava, R. S. & Misra, R. D. K. On the chemical synthesis and drug delivery response of folate receptor-activated, polyethylene glycol-functionalized magnetite nanoparticles. *Acta Biomater.* **4**, 40–48 (2008).
  51. Guo, S., Li, D., Zhang, L., Li, J. & Wang, E. Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery. *Biomaterials* **30**, 1881–1889 (2009).
  52. Kim, J. *et al.* Multifunctional uniform nanoparticles composed of a magnetite nanocrystal core and a mesoporous silica shell for magnetic resonance and fluorescence imaging and for drug delivery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 8438–8441 (2008).
  53. Tiefenauer, L. X., Tschirky, A., Kühne, G. & Andres, R. Y. In vivo evaluation of magnetite nanoparticles for use as a tumor contrast agent in MRI. *Magn. Reson. Imaging* **14**, 391–402 (1996).
  54. Shieh, D., Cheng, F., Su, C., Yeh, C. & Wu, M. Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH<sup>3+</sup> surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents. *Biomaterials* **26**, 7183–7191 (2005).
  55. Kim, E., Lee, H., Kwak, B. & Kim, B. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 328–330 (2005).
  56. Zhao, G., Feng, J. & Zhang, Q. Synthesis and characterization of Prussian blue modified magnetite nanoparticles and its application to the

- electrocatalytic reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chem. Mater.* **17**, 3154–3159 (2005).
57. Cheng, G., Zhao, J., Tu, Y., He, P. & Fang, Y. A sensitive DNA electrochemical biosensor based on magnetite with a glassy carbon electrode modified by multi-walled carbon nanotubes in polypyrrole. *Anal. Chim. Acta* **533**, 11–16 (2005).
  58. Gee, S., Hong, Y. & Erickson, D. Synthesis and aging effect of spherical magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for biosensor applications. *J. Appl. Phys.* **93**, (2003).
  59. Galindo, R., Mazario, E., Gutiérrez, S., Morales, M. P. & Herrasti, P. Electrochemical synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Characterization and their catalytic applications. *J. Alloys Compd.* **536**, S241–S244 (2012).
  60. Lu, A. A. H. A., Salabas, E. L., Schüth, F. & Schüth, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. ... *Chemie Int. Ed.* **46**, 1222–1244 (2007).
  61. Hargrove, R. & Kündig, W. Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition. *Solid State Commun.* **8**, 303–308 (1970).
  62. Friák, M., Schindlmayr, A. & Scheffler, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New J. Phys.* **9**, 5–5 (2007).
  63. Wyckoff, R. *Crystal structures*. (Interscience Publishers, 1960).
  64. Spaldin, N. A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. (2010).
  65. Estelrich, J., Escribano, E., Queralt, J. & Busquets, M. A. Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery. *Int. J. Mol. Sci.* **16**, 8070–101 (2015).
  66. Ge, J. & Hu, Y. Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4342–4345 (2007).
  67. Leslie-Pelecky, D. L. & Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **8**, 1770–1783 (1996).
  68. Akbarzadeh, A., Samiei, M. & Davaran, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, (2012).
  69. Ramimoghdam, D., Bagheri, S. & Hamid, S. B. A. Progress in

- electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 207–229 (2014).
70. Gautier, J., Allard-Vannier, E., Hervé-Aubert, K., Soucé, M. & Chourpa, I. Design strategies of hybrid metallic nanoparticles for theragnostic applications. *Nanotechnology* **24**, 432002 (2013).
  71. Tao, K., Dou, H. & Sun, K. Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **320**, 115–122 (2008).
  72. Baumgartner, J. *et al.* Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **12**, 310–314 (2013).
  73. RM. Cornell, R. G. Transformation of Akaganéite into Goethite and Hematite in Alkaline Media. *Clays Clay Miner.* **38**, 469–476 (1990).
  74. Gualtieri, Alessandro, F. & Venturelli, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *Am. Mineral.* **84**, 895–904 (1999).
  75. Chueh, Y. L., Lai, M. W., Liang, J. Q., Chou, L. J. & Wang, Z. L. Systematic study of the growth of aligned arrays of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires by a vapor-solid process. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2243–2251 (2006).
  76. Barbosa, P. F. & Lagoeiro, L. Crystallographic texture of the magnetite-hematite transformation: Evidence for topotactic relationships in natural samples from Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Am. Mineral.* **95**, 118–125 (2010).
  77. Fang, J., Kumbhar, A., Zhou, W. L. & Stokes, K. L. Nanoneedles of maghemite iron oxide prepared from a wet chemical route. *Mater. Res. Bull.* **38**, 461–467 (2003).
  78. Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W. & Kim, J. D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6069–6076 (2012).
  79. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).

80. Zabarskas, V., Tamulevicius, S., Prosycevas, I. & Puiso, J. Analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> protective coatings thermally grown on color picture TV tube structural steel components. *Mater Sci-Medzg* **10**, 147–151 (2004).
81. Mazario, E. *et al.* One-pot electrochemical synthesis of polydopamine coated magnetite nanoparticles. *RSC Adv.* **4**, 48353–48361 (2014).
82. Núñez, N. O., Tartaj, P., Morales, M. P., Bonville, P. & Serna, C. J. Yttria-coated FeCo magnetic nanoneedles. *Chem. Mater.* **16**, 3119–3124 (2004).
83. Lawrence, M. J. & Rees, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **45**, 89–121 (2000).
84. Santra, S. *et al.* Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: The effect of nonionic surfactants. *Langmuir* **17**, 2900–2906 (2001).
85. Langevin, D. Micelles and Microemulsions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 341–369 (1992).
86. Li, T. *et al.* Preparation of Ag / SiO<sub>2</sub> Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol - Gel Technique. *Langmuir* **15**, 4328–4334 (1999).
87. Shiojiri, S., Hirai, T., Komasa, I. & Komasa, I. Immobilization of semiconductor nanoparticles formed in reverse micelles into polyurea via in situ polymerization of diisocyanates. *Chem. Commun.* 1439–1440 (1998). doi:10.1039/a802588f
88. Yang, H. H. *et al.* Magnetite-Containing Spherical Silica Nanoparticles for Biocatalysis and Bioseparations. *Anal. Chem.* **76**, 1316–1321 (2004).
89. Lee, B. Y. *et al.* Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 503–509 (2005).
90. Liu, C., Zou, B., Rondinone, A. J. & Zhang, Z. J. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1141–1145 (2000).
91. Dar, M. I. & Shivashankar, S. a. Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. *RSC Adv.* **4**, 4105–4113 (2014).



92. Lu, T. *et al.* Surfactant effects on the microstructures of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **436**, 675–683 (2013).
93. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M. P. & Herrasti, P. Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim. Acta* **53**, 3436–3441 (2008).
94. Park, J. *et al.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat. Mater.* **3**, 891–895 (2004).
95. Geng, B., Liu, X., Ma, J. & Du, Q. A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal sulfides. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **145**, 17–22 (2007).
96. Li, Y. *et al.* The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility. *J. Mater. Chem.* **16**, 2175 (2006).
97. Sun, S. & Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8204–8205 (2002).
98. Chouly, C., Pouliquen, D., Lucet, I., Jeune, J. J. & Jallet, P. Development of superparamagnetic nanoparticles for MRI: effect of particle size, charge and surface nature on biodistribution. *J. Microencapsul.* **13**, 245–255 (1996).
99. Hergt, R., Dutz, S., Michael, R. & Röder, M. Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008).
100. Woo, K. *et al.* Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **16**, 2814–2818 (2004).
101. Ying, T.-Y., Yiacoumi, S. & Tsouris, C. An electrochemical method for the formation of magnetite particles. *J. Dispers. Sci. Technol.* **23**, 569–576 (2002).
102. Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W. & Winardi, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Adv. Powder Technol.* **23**, 328–333 (2012).
103. Rodríguez-López, A. *et al.* Electrochemical synthesis of magnetite and



- maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 1–9 (2012).
104. Ibrahim, M., Serrano, K. G., Noe, L., Garcia, C. & Verelst, M. Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study. *Electrochim. Acta* **55**, 155–158 (2009).
  105. Ying-Chieh, W., Rusakova, I. A., Baikalov, A., Chen, J. W. & Nae-Lih, W. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. *J. Mater. Res.* **20**, 75–80 (2005).
  106. Karami, H. & Chidar, E. Pulsed-electrochemical synthesis and characterizations of magnetite nanorods. *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 2077–2090 (2012).
  107. Franger, S., Berthet, P. & Berthon, J. Electrochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. *J. solid state electrochemistry* **8**, 218–223 (2004).
  108. Melnig, V. & Ursu, L. Poly(amidehydroxyurethane) template magnetite nanoparticles electrosynthesis: I. Electrochemical aspects and identification. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 2509–2523 (2011).
  109. Manrique-Julio, J., MacHuca-Martinez, F., Marriaga-Cabrales, N. & Pinzon-Cardenas, M. Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 81–85 (2016).
  110. Starowicz, M. *et al.* Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. *J. Nanopart. Res.* **13**, 7167–7176 (2011).
  111. Gopi, D., Thameem Ansari, M. & Kavitha, L. Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium. *Arab. J. Chem.* **9**, S829–S834 (2011).
  112. Pascal, C., Pascal, J. L., Favier, F., Moubtassim, M. L. E. & Payen, C. Electrochemical Synthesis for the Control of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior. *Chem. Mater.* **11**, 141–147 (1999).



# CAPÍTULO II

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



## Capítulo II. Metodología experimental

En este capítulo se detallan las características de la metodología experimental como: productos químicos, materiales y equipos de laboratorio que se emplearon para desarrollar esta tesis. Además, se incluyen los detalles del diseño y construcción de la celda electroquímica para la síntesis en flujo continuo. La descripción de las técnicas de caracterización y los parámetros empleados, se describen en el Capítulo III.

### 2.1 Síntesis electroquímica por lotes.

La síntesis electroquímica se realizó en primera instancia utilizando un esquema por lotes (batch) como el que se muestra en la Figura 2.1.

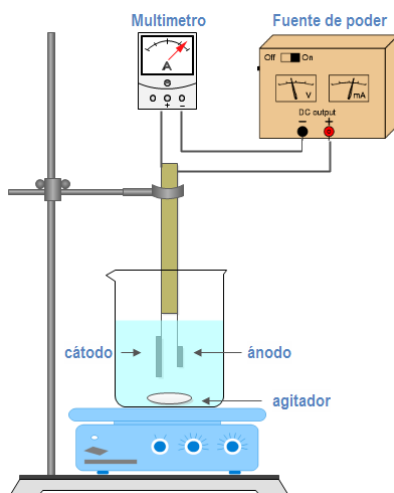


Figura 2.1 Arreglo experimental para la síntesis electroquímica por lotes.

Se emplearon electrodos de hierro con una pureza de 99.95% fabricados a partir de una lámina de hierro con un espesor de 0.2 mm obtenida de Goodfellow. Los

electrodos se colocaron en un arreglo de placas paralelas con una separación constante de 1 cm y una medida de 1 x 1 cm para el ánodo y de 1 x 2 cm para el cátodo. Como electrolito soporte se usó una disolución 0.04 M de bromuro de tetra butil amonio con una pureza superior al 99 % suministrado por Acros Organics en agua desionizada con una conductividad de  $0.1 \mu S cm^{-1}$ , tratada en un equipo de deionización *Ecomatic* de Wasserlab.

En una síntesis estándar, la corriente se suministra durante 30 minutos empleando una fuente de poder analógica de corriente directa Dosban Industrial modelo AFX3333C, el valor de la densidad de corriente ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) se confirma empleando un multímetro digital conectado en serie al arreglo monopolar de electrodos paralelos. La temperatura de síntesis se mantuvo a  $25^\circ\text{C}$ .

El material sintetizado se recuperó mediante decantación magnética empleando un imán de neodimio de 0.6 T. El producto obtenido se lavó al menos tres veces con agua desionizada. Una última separación se realizó con la ayuda de un equipo de centrifugación Universal 320 marca Hettich, empleando una velocidad de 10,000 rpm durante 15 minutos. Al terminar el proceso de centrifugación, se retiró el exceso de líquido y la fase sólida se secó al vacío y a  $50^\circ\text{C}$  durante 3 horas. El polvo obtenido se pesó y posteriormente se caracterizó por diferentes técnicas.

A partir de este esquema de síntesis estándar, se procedió a realizar una serie de experimentos para evaluar diferentes condiciones de síntesis.

### **2.1.1 Escalamiento del esquema de síntesis estándar.**

Uno de los principales objetivos de la presente tesis, es el de evaluar la posibilidad del escalamiento del esquema de síntesis estándar. Para esto, se realizó una serie de experimentos con incrementos graduales en el tamaño de los electrodos, manteniendo la misma relación con los demás parámetros de síntesis, un resumen

de las condiciones experimentales para el escalamiento de la síntesis por lotes se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Resumen de parámetros experimentales para el escalamiento de la síntesis por lotes.

Área ánodo ( $\text{cm}^2$ )	Área cátodo ( $\text{cm}^2$ )	Corriente (mA)	Volumen ( $\text{cm}^3$ )
2	4	100	100
4	8	200	200
8	16	400	400
16	32	800	800

Los electrodos se cortaron a las dimensiones de área activa reportadas en la Tabla 2.1, para cada uno de los experimentos se emplearon electrodos nuevos los cuales fueron lavados con agua desionizada y desengrasados con acetona antes de cada prueba. La relación entre el área de cátodo y ánodo, se mantuvo de 2:1 para cada una de las experiencias. Para tratar de replicar las mismas condiciones en cada uno de los experimentos, se mantuvo una relación constante entre la densidad de corriente y el volumen de electrolito empleado. La separación de los electrodos se mantuvo de 1 cm y el tiempo de síntesis fue de 30 minutos de la misma forma que en la síntesis estándar.

### 2.1.2 Evaluación del efecto de parámetros de síntesis.

Una vez evaluado el escalamiento de la síntesis por lotes, se analizó el efecto de diversos parámetros de síntesis como:

- **Corriente.** Se realizó la síntesis electroquímica aplicando valores de densidad de corriente de 25, 50, 75 y 100 mA/cm<sup>2</sup> usando un ánodo de 1x1 cm<sup>2</sup> y un cátodo de 1x2 cm<sup>2</sup>.

- **Temperatura.** Para la variación de la temperatura se evaluaron valores de 10, 25, 40, 55 y 70 °C con 50 mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente usando un ánodo de 1x1 cm<sup>2</sup> y un cátodo de 1x2 cm<sup>2</sup>, empleando un equipo termostato Julabo F12 y una celda enchaquetada.
- **Tiempo de reacción.** El efecto del tiempo se analizó usando valores de 30, 45, 60, 75 y 90 minutos para una síntesis empleando 50 mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente y electrodos de un mayor espesor (1 mm) para evitar fallas por disolución de material.
- **Material de síntesis.** Se empleó acero de bajo carbón (98.9 % Fe en peso) como material alternativo al Fe de alta pureza (99.95 % Fe en peso de Goodfellow), para determinar la viabilidad del uso de materiales de bajo costo. Las condiciones de síntesis se mantuvieron iguales: 50 mA/cm<sup>2</sup> y 30 minutos de reacción. La composición del acero empleado se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición del acero empleado en la síntesis con materiales alternativos.

	C	Cu	Fe	Mn	P	S
% en peso	0.26	0.2	98.9	Max 1.2	Max 0.04	Max 0.05

## 2.2 Análisis del mecanismo de reacción.

Como se discutió en el Capítulo I, el mecanismo de síntesis de magnetita ha sido estudiado por diferentes autores que presentan diversas propuestas sobre los



procesos involucrados. Sin embargo, no existe un consenso sobre la ruta de formación de las nanopartículas en la síntesis electroquímica. Para brindar más información acerca de estos procesos, se realizaron una serie de experimentos cuyo objetivo era confirmar o refutar las rutas de síntesis propuestas hasta el momento. A continuación, se detallan las características de estos experimentos, así como el propósito detrás de los mismos.

### 2.2.1 Mediciones de pH.

Una de las especies químicas que juega un papel primordial en la síntesis electroquímica de magnetita, son los iones  $\text{OH}^-$ , ya que se ha comprobado que la formación de óxidos de hierro, necesitan de un medio básico<sup>1-4</sup>. Para comprobar el efecto del pH, se realizaron medidas de este en las inmediaciones de los electrodos tal y como se muestra en la Figura 2.2. El experimento se realizó empleando NaCl 1 g/L como electrolito soporte, ya que el control del tamaño con surfactantes no es relevante para el estudio del mecanismo de formación. Se aplicó una densidad de corriente constante de  $50 \text{ mA/cm}^2$  con una separación variable “d” con un tiempo de electrosíntesis de 30 minutos. Se estudió el efecto de la distancia entre electrodos en la respuesta del valor de pH registrado, para esto se emplearon distancias de 1, 2 y 3 cm. La distancia entre los electrodos, es otro de los parámetros fundamentales en la síntesis de magnetita. La literatura indica que, para valores superiores a 5 cm de separación entre los electrodos, no ocurre la generación de magnetita, en su lugar se lleva a cabo la formación de oxihidróxidos de hierro<sup>1</sup>. Adicionalmente se evaluó la variación de pH en las inmediaciones de cada electrodo, colocando la sonda de pH tan cerca del ánodo o cátodo como fuera posible.

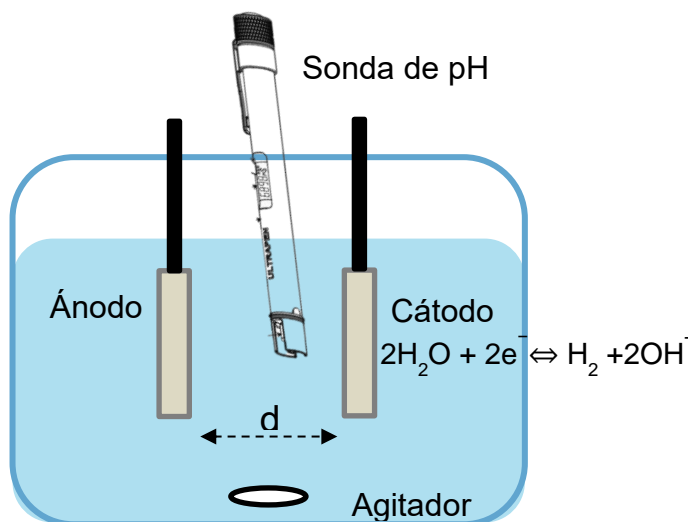


Figura 2.2 Arreglo experimental para la medición del pH.

### 2.2.2 Capturas de video.

Para los experimentos de captura de video se empleó un esquema de síntesis similar al usado en la medida de pH. El electrolito empleado fue NaCl 1g/L, la densidad de corriente  $50 \text{ mA/cm}^2$ , sin embargo, el electrolito se mantuvo sin agitación para poder observar el comportamiento y el lugar de formación de las especies involucradas en la síntesis. La separación de los electrodos se varió de 1 a 3 cm y la captura de video se realizó empleando una cámara Nikon D3000.

### 2.2.3 Experimentos en celda de doble compartimento.

Con el propósito de evaluar el efecto de la separación de las especies reaccionantes, la síntesis electroquímica de magnetita se realizó empleando una celda de doble compartimento. Ambas partes de la celda fueron separadas mediante una membrana de intercambio catiónico Nafion® 117, según se muestra en la Figura 2.3.

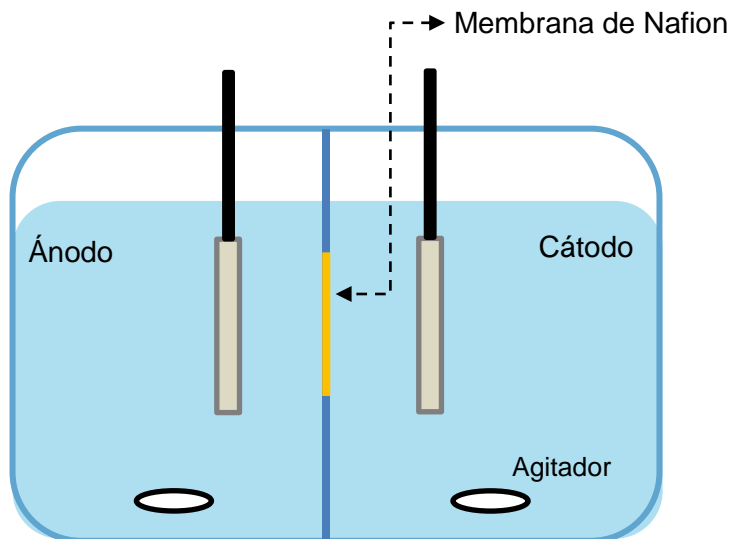


Figura 2.3 Arreglo experimental para experimentos con separación de compartimientos.

Las condiciones de síntesis se mantuvieron iguales que en experimentos anteriores: 50 mA/cm<sup>2</sup>, 30 minutos de reacción, NaCl 1 g/L como electrolito y una separación de 2 cm entre electrodos. La celda se mantuvo expuesta a la atmósfera y a temperatura ambiente.

#### 2.2.4 Análisis de productos intermedios.

Para esta serie de experimentos se emplearon las mismas condiciones de síntesis que en el experimento escalado con mayores dimensiones de electrodos, con la intención de producir una cantidad apreciable de producto a tiempos cortos. La síntesis se interrumpió a diferentes intervalos de tiempo para después analizar los productos formados.

En base a los experimentos realizados, el estudio se centró en los primeros 5 minutos de la síntesis, ya que los cambios de coloración importantes suceden a tiempos muy bajos de electrosíntesis en las condiciones de trabajo. Nuevamente, el material formado se decantó magnéticamente y se lavó con agua desionizada,

posteriormente se centrifugó y secó por 3 horas al vacío y 50 °C. Los materiales formados se analizaron posteriormente mediante diferentes técnicas.

### **2.2.5 Efecto y control del oxígeno.**

Como ya también se mencionó en el Capítulo I, algunos de los mecanismos reportados en la literatura, mencionan que el oxígeno disuelto en el electrolito puede tener un papel importante en el proceso de formación de magnetita. Para aclarar este punto, se realizó la síntesis en un ambiente libre de oxígeno. Para ello, se burbujeó un flujo de nitrógeno en el electrolito durante 20 minutos previos al inicio de la síntesis (aplicación de corriente). En la disolución libre de oxígeno se llevó a cabo la síntesis bajo las mismas condiciones que una síntesis estándar (50 mA/cm<sup>2</sup>, 1 cm de separación y 30 minutos de síntesis).

Una vez evaluada la importancia de la presencia del oxígeno en la reacción, se procedió a realizar experimentos controlando el flujo de oxígeno en el sistema, con la intención de simular un ambiente con diferentes condiciones oxidantes. Se procedió nuevamente a desoxigenar la disolución con un flujo de nitrógeno durante 20 minutos y posteriormente fue reintroducido a una velocidad controlada empleando un controlador de flujo Bronkhorst modelo EL-FLOW F-201CV, el arreglo experimental se muestra en la Figura 2.4. El intervalo de flujo de O<sub>2</sub> empleado fue de 1 a 35 cm<sup>3</sup>/min bajo condiciones normales (1 atm y 25 °C) y parámetros estándar de síntesis (50 mA/cm<sup>2</sup> por 30 minutos).

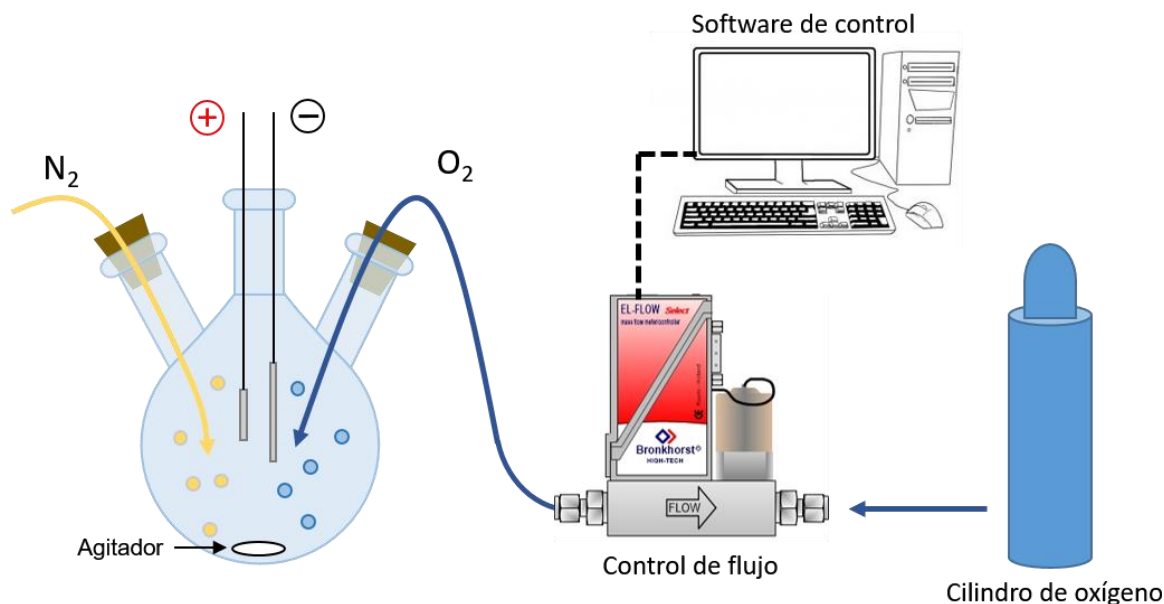


Figura 2.4 Arreglo experimental para experimentos con control de Oxígeno.

Los materiales sintetizados en esta serie de experimentos se recolectaron, lavaron y caracterizaron posteriormente de la misma manera que en experiencias anteriores.

### 2.2.6 Efecto del hidrógeno.

Algunos autores han mencionado que el último paso en la formación de magnetita por métodos electroquímicos, consiste en la reducción de una especie oxihidroxilada de hierro (III), como la lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ), debido a la presencia de un agente reductor como el hidrógeno<sup>2,5,6</sup>, el cual se genera en la superficie del cátodo debido a la reacción de reducción del agua.

Para probar esta afirmación, se realizó un experimento sencillo en el cual una muestra de  $\gamma - FeOOH$  sintetizada bajo condiciones altamente oxidantes y previamente caracterizada, se sometió a un burbujeo de gas hidrógeno generado electroquímicamente en una celda de electrólisis de agua operando con una

corriente de 1 A. El burbujeo se realizó durante 30 minutos con agitación constante en un recipiente cerrado a la atmósfera. Una vez terminado el tratamiento con  $H_2$ , la muestra fue nuevamente caracterizada para determinar si existió alguna variación en la estructura del material.

### 2.3 Síntesis electroquímica en flujo continuo.

Como se ha discutido anteriormente, una de las mayores desventajas de la síntesis electroquímica, es la baja cantidad de material que se obtiene para un experimento a una escala de laboratorio. La velocidad de producción de material está directamente controlada por la corriente suministrada al sistema, sin embargo, incrementar la cantidad producida sin comprometer la morfología y características de las nanopartículas no es una tarea sencilla. Además de intentar escalar la síntesis estándar como se describió en secciones anteriores, el incremento de la cantidad de material se investigó mediante el diseño de una celda electroquímica de flujo para producir las nanopartículas de forma continua.

La síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita, presenta muchas similitudes con los procesos de electrocoagulación, en los cuales, se emplean electrodos de hierro o aluminio y se hace pasar una corriente eléctrica entre ellos, de esta manera se generan especies iónicas de metales que desestabilizan los contaminantes del agua que se encuentran en suspensión, emulsionados o disueltos. Un esquema del proceso de electrocoagulación se muestra en la Figura 2.5.

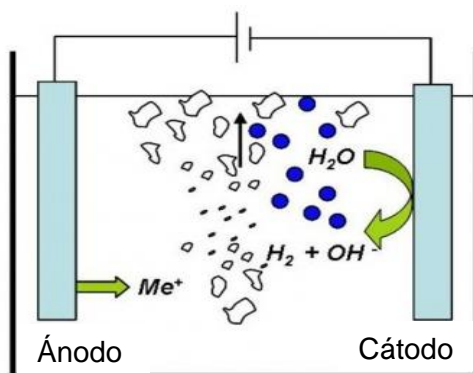


Figura 2.5 Descripción general del proceso de electrocoagulación para el tratamiento de efluentes.

El proceso de síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita, es en esencia un proceso de electrocoagulación en medio acuoso<sup>7,8</sup>. Los mismos mecanismos de formación de óxidos de hierro en la síntesis electroquímica de magnetita se pueden encontrar presentes en procesos de electrocoagulación dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas<sup>8-10</sup>. Diseños de celdas de flujo empleando arreglos de electrodos en paralelo, como el que se muestra en la Figura 2.6, han sido reportados para el tratamiento de aguas residuales.

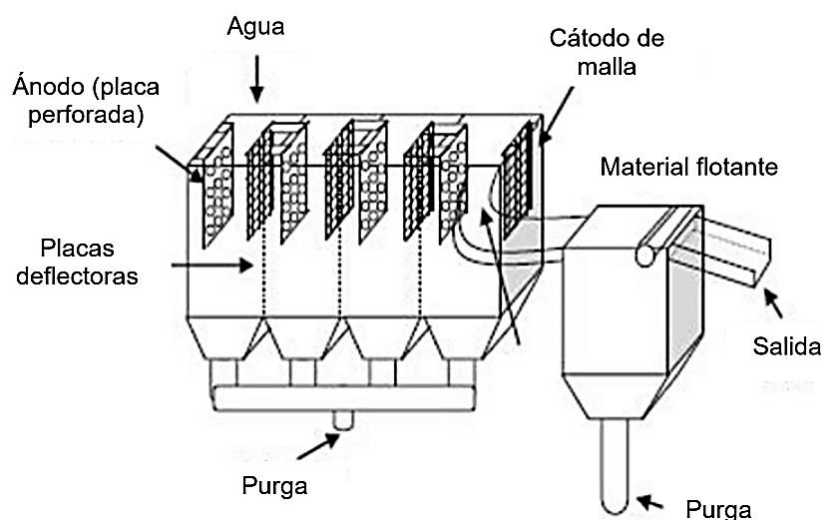


Figura 2.6 Diseño reportado para procesos de electrocoagulación para tratamiento de agua residual<sup>11</sup>.

El diseño de la celda se basó en prototipos similares al de la Figura 2.6, controlando los parámetros de diseño para aumentar la producción de material sin comprometer las características de las nanopartículas, especialmente el tamaño de 30 nm.

La construcción de un prototipo funcional de celda puede ser una tarea larga y costosa, sin embargo, en los últimos años, las técnicas de impresión 3D han hecho que la construcción de prototipos a escala laboratorio se vuelvan una alternativa accesible y de bajo costo, permitiendo la producción de diseños complejos que de otra forma, requerirían procesos de manufactura caros y laboriosos<sup>12-17</sup>.

El proceso de impresión 3D comienza con la creación de un modelo virtual que describa la geometría deseada, esto se puede lograr usando una variedad de técnicas como: diseño asistido por computadora (CAD por sus siglas en Ingles), escaneo 3D o fotogrametría. Una vez obtenido el modelo, se realiza un proceso de “slicing” o “corte” que consiste en la creación de una cantidad de cortes transversales 2D que al ser colocados uno sobre el otro, describen la geometría con cierto grado de precisión. La fidelidad del proceso de corte depende directamente del número de capas o cortes transversales que se usen para describir la geometría. El resultado del proceso de corte es generalmente un archivo G-code que contiene coordenadas que pueden ser empleadas en la mayoría de los equipos de impresión 3D. Existen 4 categorías principales de tecnologías de impresión 3D: extrusión, basada en polvo, laminación y fotopolimerización. La técnica más conocida es la de extrusión, específicamente el modelado por deposición fundida (FDM por sus siglas en Ingles). Esta técnica emplea materiales termoplásticos como: ácido poliláctico (PLA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC) y poliamida (PA)<sup>18</sup>.



Las técnicas de impresión 3D han demostrado su versatilidad en aplicaciones electroquímicas como: modelos 3D basados en polímeros conductores<sup>19</sup>, celdas electroquímicas de flujo<sup>16,20</sup>, baterías de flujo redox<sup>17</sup>, bio sensores<sup>21–23</sup> y sistemas de reacción en flujo<sup>23,24</sup>. Por lo que se consideró que sería una alternativa interesante para la construcción del prototipo de celda en flujo.

### 2.3.1 Diseño y construcción de la celda de flujo continuo.

El diseño de la celda de flujo consistió en un arreglo de electrodos de placas en paralelo, en el que el electrolito fluye de forma paralela a la superficie de los electrodos, la geometría de la celda permite la formación de canales a partir de los electrodos, generando un flujo tipo tapón como se muestra en la Figura 2.7.

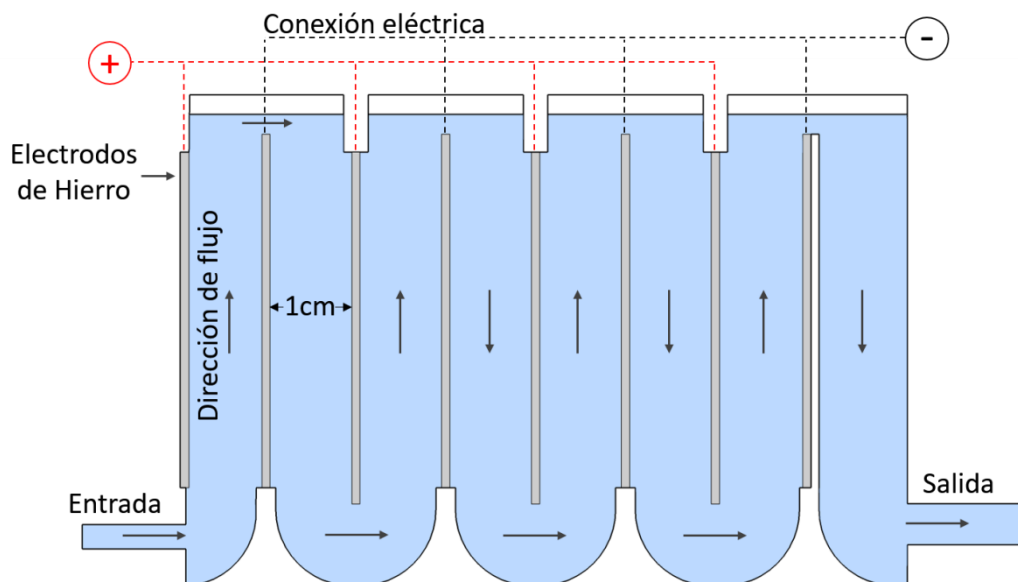


Figura 2.7 Sección transversal del modelo de celda de flujo.

Las 8 placas de hierro que se usaron como electrodos se maquinaron a partir de acero de bajo carbón con un espesor de 1 mm y una pureza de 99.8% en peso. Las dimensiones de los electrodos fueron: 10 cm de ancho y 4.5 cm de alto. Una

sección de 55 x 5 mm del electrodo se empleó como conector con la fuente de poder. Se mantuvo una separación de 1 cm entre los electrodos a lo largo de la celda. A la entrada el cuerpo principal de la celda, se construyó un difusor de flujo para permitir una distribución homogénea de la velocidad de flujo en la superficie de los electrodos. El difusor consiste en una sección rectangular con una serie de perforaciones de 3 mm de diámetro y una geometría en forma de cuña que permiten distribuir el flujo de entrada tal y como se muestra en la Figura 2.8.

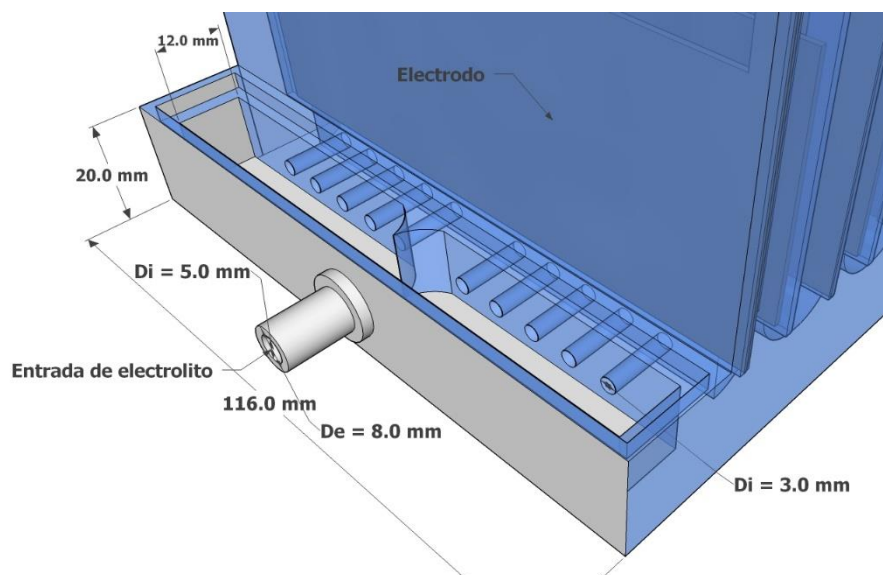


Figura 2.8 Acercamiento del difusor de flujo.

El cuerpo principal de la celda, consiste en una geometría rectangular que aloja el arreglo de 8 electrodos con un volumen total de 460 mL. A medida que el electrolito entra en el cuerpo de la celda, las especies formadas avanzan a secciones subsecuentes de la geometría, de esta forma se permita la formación y crecimiento de las partículas. El tiempo de reacción se puede ajustar mediante cambios en el flujo de entrada o incluso el incremento del número de electrodos mediante una nueva geometría. La parte superior o “tapa” de la celda permiten completar la geometría de los canales y evita que el electrolito se mueva de forma perpendicular a la superficie de los electrodos. Una vista expandida de la geometría de la celda se muestra en la Figura 2.9.

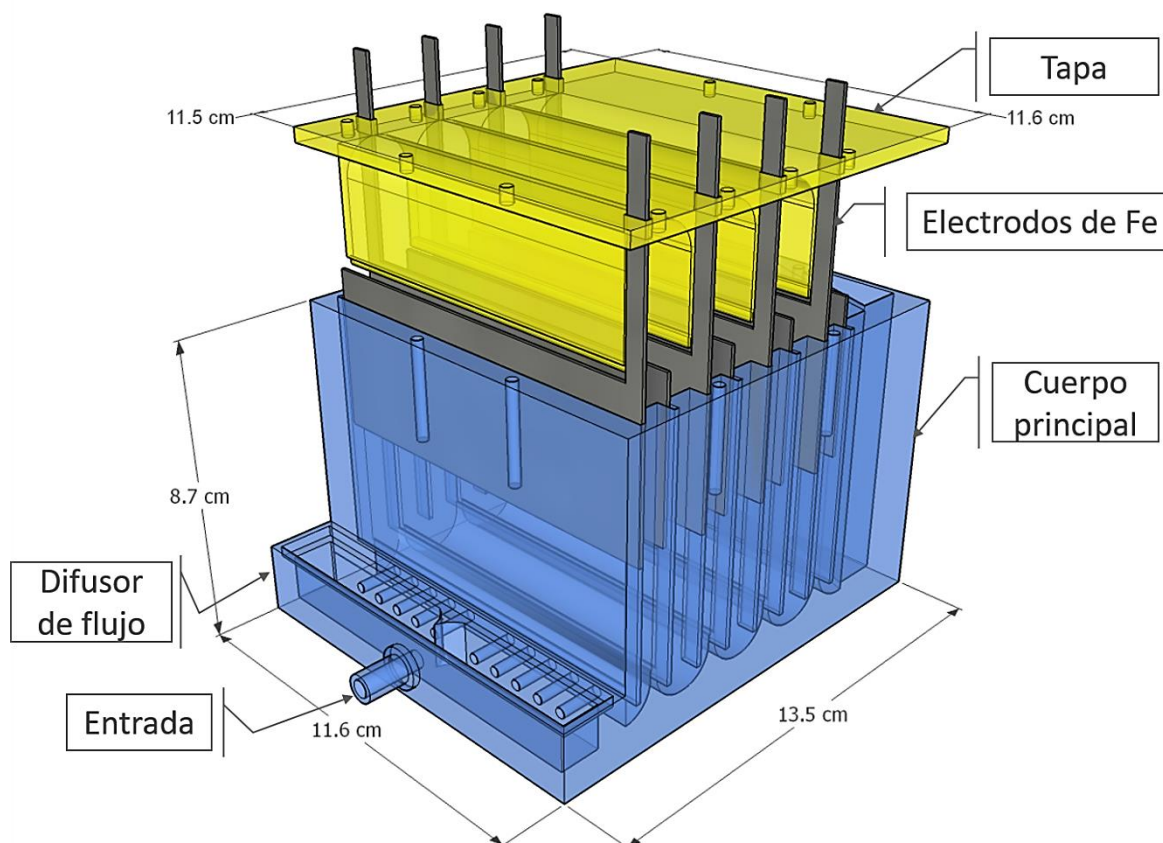


Figura 2.9 Vista expandida del modelo de la celda de flujo.

La celda electroquímica fue realizada inicialmente usando el software de modelado 3D SketchUp, para crear un archivo stl el cual fue sujeto a un proceso de “slicing” mediante el software de preparación para impresión 3D Cura®. El archivo gcode generado, se empleó para la impresión del prototipo usando ácido poliláctico (PLA) en una impresora Ultimaker2® con una boquilla de 400  $\mu m$  de diámetro y una máxima definición de capa de 60  $\mu m$ . El proceso de impresión total (incluyendo tapa) fue de aproximadamente 50 horas, dependiendo de los parámetros de impresión. El espesor de la capa externa e interna de la impresión fue de 1.6 mm (4 líneas de 400  $\mu m$ ), la capa inferior y superior se construyeron con un espesor de 2 mm. El interior de las paredes se realizó mediante una geometría en malla con un factor de “relleno” de 20 %.

Para poder realizar un prototipo funcional y sin fugas, se realizaron diferentes pruebas con distintos parámetros de impresión. Sin embargo, obtener una celda libre de fugas es un gran desafío. Durante el proceso de deposición capa a capa, las paredes presentan cierta porosidad y como consecuencia con el uso continuado de la misma se producen fugas del electrolito. Por este motivo, una vez construida la celda se le aplicó un tratamiento superficial al interior de la celda con un recubrimiento acrílico en spray, para impermeabilizar las paredes. Una fotografía del prototipo final impreso se muestra en la Figura 2.10.

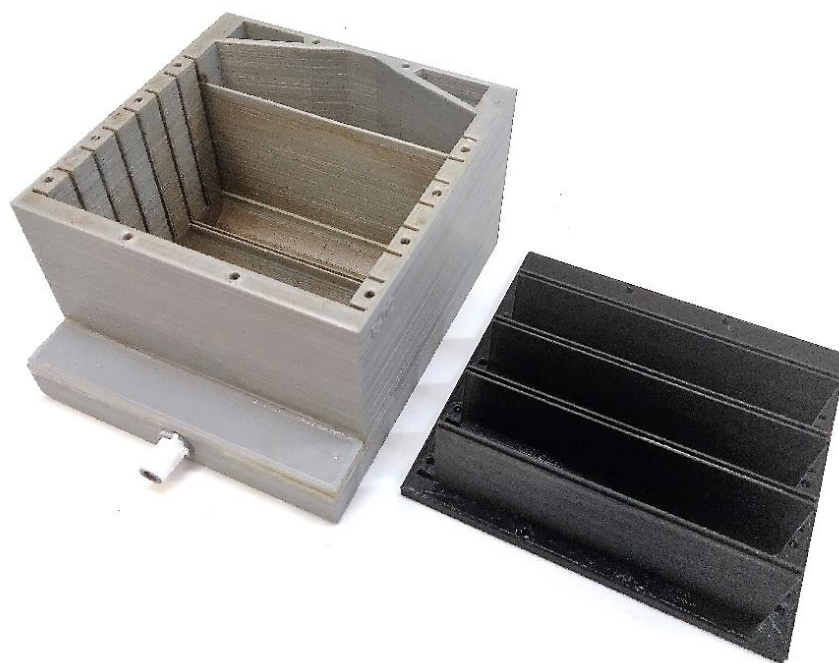


Figura 2.10 Prototipo de celda construido mediante impresión 3D.

### 2.3.2 Metodología experimental para la evaluación del desempeño de la celda de flujo.

Uno de los principales objetivos del trabajo fue el de la valoración del esquema de síntesis electroquímica en flujo continuo con el fin de incrementar la cantidad de material sintetizada y evaluar el efecto del esquema de síntesis en la estructura y morfología de las nanopartículas. En esta sección se definen las condiciones experimentales empleadas.

Las condiciones de síntesis para los experimentos en flujo se mantuvieron similares a las de la síntesis por lotes, 100 mA de corriente total ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ), 1 cm de separación entre electrodos y NaCl 1 g/L (PANREAC) como electrolito soporte. La inyección del electrolito se realizó mediante una bomba peristáltica Heidolph Pumpdrive 5201 operando a 30 mL/min para un tiempo de residencia de 15 minutos calculado a partir del tiempo que tarda el electrolito en viajar por el cuerpo de la celda. El suministro de corriente se realizó mediante una fuente de poder Dosban Industrial AFX3333C. Adicionalmente, se realizó el registro del valor del pH a la salida de la celda empleando una sonda y un pH-metro Crison basic 20. El arreglo experimental básico se muestra en la Figura 2.11.

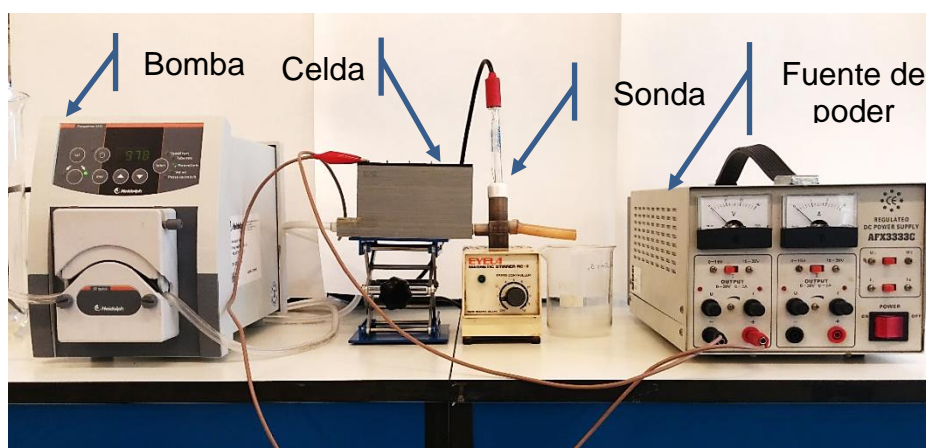


Figura 2.11 Arreglo experimental para la evaluación de la celda electroquímica en flujo.

Los 8 electrodos de hierro que contiene la celda, se probaron en diferentes configuraciones eléctricas: electrodos bipolares con conexión en serie (BP-S), electrodos monopolares con conexión en serie (MP-S) y electrodos monopolares con conexión en paralelo (MP-P). Un esquema de las diferentes conexiones analizadas se muestra en la Figura 2.12.

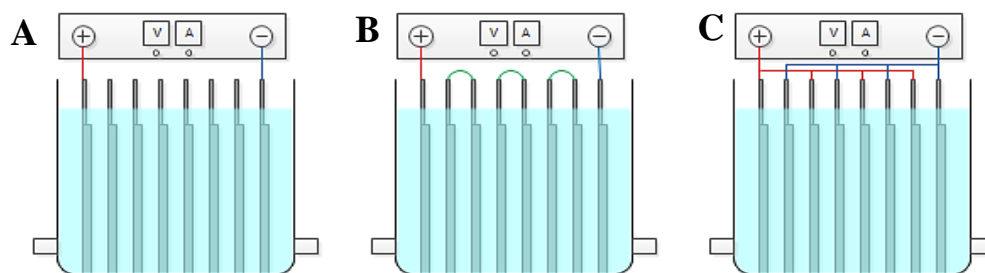


Figura 2.12 Diferentes conexiones eléctricas probadas en la síntesis en flujo continuo. A) BP-S, B) MP-S, C) MP-P.

En la conexión BP-S, los electrodos actúan como ánodo y cátodo al mismo tiempo en caras opuestas, mientras que la conexión eléctrica se realiza en serie mediante una conexión directa en el primer y último electrodo con los terminales de la fuente de poder.

Para la conexión MP-S, los electrodos actúan solo como ánodo o cátodo, mientras que la conexión en serie se realiza mediante una conexión directa del primer y último electrodo con las terminales de la fuente, realizando conexiones intermedias entre pares de electrodos.

Finalmente, para la conexión MP-P, los electrodos actúan solo como ánodo o cátodo y la conexión eléctrica se lleva a cabo de forma directa con las terminales de la fuente, conectando la mitad de los electrodos al terminal positivo y la otra

mitad al negativo, alternando la polaridad de cada electrodo, tal y como se muestra en la Figura 2.12 C.

Una vez evaluadas las diferentes conexiones eléctricas y que se determinó la conexión que presenta el mejor desempeño, se realizaron experimentos con variaciones de corriente y flujo para esa conexión. Los valores de corriente empleados fueron: 100, 200 y 300 mA y los valores de flujo de entrada fueron: 30, 60 y 90 mL/min.



## Referencias.

1. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M. P. & Herrasti, P. Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim. Acta* **53**, 3436–3441 (2008).
2. Manrique-Julio, J., MacHuca-Martinez, F., Marriaga-Cabrales, N. & Pinzon-Cardenas, M. Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 81–85 (2016).
3. Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W. & Winardi, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Adv. Powder Technol.* **23**, 328–333 (2012).
4. Tsouris, C., DePaoli, D. W., Shor, J. T., Hu, M. C. Z. & Ying, T. Y. Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **177**, 223–233 (2001).
5. Franger, S., Berthet, P. & Berthon, J. Electrochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. *J. solid state electrochemistry* **8**, 218–223 (2004).
6. Melnig, V. & Ursu, L. Poly(amidehydroxyurethane) template magnetite nanoparticles electrosynthesis: I. Electrochemical aspects and identification. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 2509–2523 (2011).
7. Vázquez, A., Rodríguez, I. & Lázaro, I. Primary potential and current density distribution analysis: A first approach for designing electrocoagulation reactors. *Chem. Eng. J.* **179**, 253–261 (2012).
8. Ying-Chieh, W., Rusakova, I. A., Baikalov, A., Chen, J. W. & Nae-Lih, W. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. *J. Mater. Res.* **20**, 75–80 (2005).
9. Gadd, A. S., Ryan, D. R., Kavanagh, J. M. & Barton, G. W. Design development of an electrocoagulation reactor for molasses process wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* **61**, 3221–3227 (2010).
10. Lakshmanan, D., Clifford, D. A. & Samanta, G. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3853–



- 3859 (2009).
11. Perez-Sicairos, S., Morales-Cuevas, J. B., Felix-Navarro, R. M. & Hernandez-Calderon, O. M. Evaluation of the Electro-Coagulation Process for the Removal of Turbidity of River Water, Wastewater and Pond Water. *Rev. Mex. Ing. Quim.* **10**, 79–91 (2011).
  12. Matta, A., Raju, D. & Suman, K. The integration of CAD/CAM and rapid prototyping in product development: a review. *Mater. Today Proc.* (2015).
  13. Peterson, G. I., Larsen, M. B., Ganter, M. A., Storti, D. W. & Boydston, A. J. 3D-Printed Mechanochromic Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 577–583 (2015).
  14. Nassar, I. T., Tsang, H., Church, K. & Weller, T. M. A high efficiency, electrically-small, 3-D machined-substrate antenna fabricated with fused deposition modeling and 3-D printing. in *IEEE Radio and Wireless Symposium, RWS* 67–69 (2014). doi:10.1109/RWS.2014.6830137
  15. Nassar, I. T. & Weller, T. M. An electrically-small, 3-D cube antenna fabricated with additive manufacturing. in *BioWireleSS 2013 - Proceedings: 2013 IEEE Topical Conference on Biomedical Wireless Technologies, Networks, and Sensing Systems - 2013 IEEE Radio and Wireless Week, RWW 2013* 85–87 (2013). doi:10.1109/BioWireleSS.2013.6613683
  16. Leon, C. P. De, Hussey, W., Frazao, F., Jones, D. & Ruggeri, E. The 3D printing of a polymeric electrochemical cell body and its characterisation. *Chem. Eng. Transactions* **41**, 1–6 (2014).
  17. Arenas, L. F., Walsh, F. C. & de León, C. P. 3D-Printing of Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Rapid Prototype Laboratory Cell. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4**, P3080–P3085 (2015).
  18. Ambrosi, A. & Pumera, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chem. Soc. Rev.* **45**, (2016).
  19. Wei, X. *et al.* 3D Printable Graphene Composite. *Sci. Rep.* **5**, 11181 (2015).
  20. Snowden, M. E., King, P. H., Covington, J. A., MacPherson, J. V. & Unwin, P. R. Fabrication of versatile channel flow cells for quantitative electroanalysis using prototyping. *Anal. Chem.* **82**, 3124–3131 (2010).

21. Krejcova, L. *et al.* 3D printed chip for electrochemical detection of influenza virus labeled with CdS quantum dots. *Biosens. Bioelectron.* **54**, 421–427 (2014).
22. Gowers, S. A. N. *et al.* 3D Printed Microfluidic Device with Integrated Biosensors for Online Analysis of Subcutaneous Human Microdialysate. *Anal. Chem.* **87**, 7763–7770 (2015).
23. Erkal, J. L. J. *et al.* 3D printed microfluidic devices with integrated versatile and reusable electrodes. *Lab Chip* **14**, 2023–32 (2014).
24. Kitson, P., Rosnes, M., Sans, V., Dragone, V. & Cronin, L. Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic ‘lab on a chip’ reactionware devices. *Lab Chip* (2012).

# CAPÍTULO III

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN



## Capítulo III. Técnicas de caracterización

En este capítulo se describen los principios teóricos de las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de los materiales sintetizados en las diferentes condiciones descritas en el Capítulo II. También se describen los equipos y los parámetros empleados para llevar a cabo dichas caracterizaciones.

### 3.1 Difracción de Rayos X (XRD).

La técnica de difracción de rayos-X es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de materiales cristalinos<sup>1-7</sup>. Permite la adquisición de información sobre la estructura cristalina de los materiales pudiéndose también calcular el tamaño de cristal además de la identificación y cuantificación de diferentes fases presentes en las muestras<sup>8,6</sup>.

#### 3.1.1 Principio teórico

El fenómeno de difracción de rayos X se produce cuando un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, interacciona con una sustancia cristalina. Como técnica, es de tipo no destructiva para el análisis de caracterización estructural en muestras sólidas, proporcionando información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra analizada. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, debido a la ordenación periódica de los átomos, y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad. A este fenómeno se le conoce como difracción. Sin embargo, cuando los fotones sufren una serie de choques inelásticos al incidir

sobre un blanco, su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda como se expresa en la Ecuación 3.1.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg (Figura 3.1) y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción;  $n$  se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\sin \theta$  menor o igual que 1.

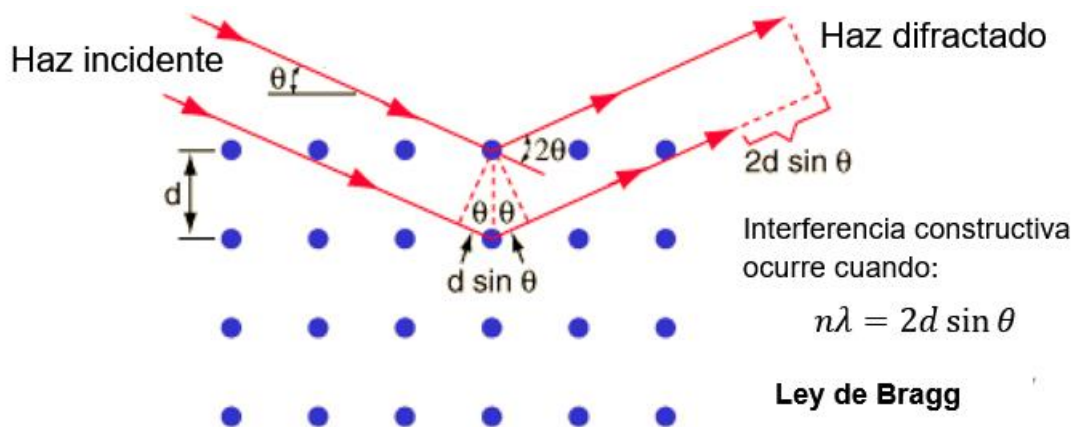


Figura 3.1 Diagrama esquemático del principio de difracción sobre una muestra cristalina.

Considerando que en las sustancias cristalinas existen distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí, una familia con índices de Müller (hkl) y espaciado  $d_{hkl}$  sobre cuyos planos incide un haz de rayos-X monocromático con longitud de onda  $\lambda$ , del orden de las distancias interplanares, en una dirección que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de los planos, solamente producirá la difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la ley de Bragg (Ecuación 3.1). La determinación de  $d_{hkl}$  es inmediata, debido a que los parámetros  $\lambda$  y  $\theta$  son conocidos. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unitaria, su conocimiento permite distinguir unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos sus espaciados iguales.

### 3.1.2 Equipo y condiciones de análisis.

En este trabajo se empleó un difractómetro Siemens D5000 de geometría  $\theta/2\theta$ , equipado con un monocromador secundario y un detector de Si-Li modelo SOL-X de la marca Bruker con una fuente de radiación de  $CuK_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$  como el que se muestra en la Figura 3.2. Los espectros se registraron entre  $10$  y  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ) con un incremento angular de  $0.04^{\circ}$  y un tiempo por incremento de  $4 \text{ s/paso}$ . Los materiales sintetizados se precipitaron magnéticamente y fueron secados al vacío y con  $60^{\circ}\text{C}$  durante  $2$  horas, para obtener polvos ultra finos que serían posteriormente analizados con las condiciones y el equipo descrito anteriormente.

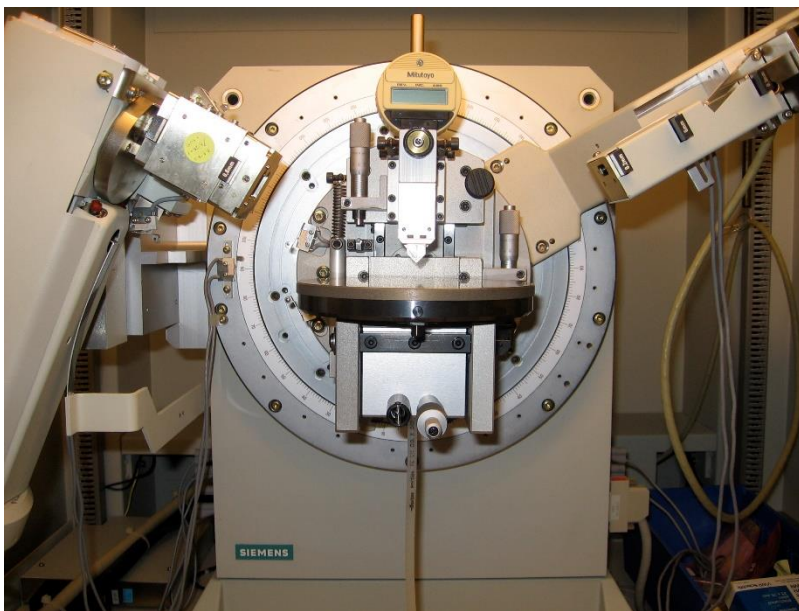


Figura 3.2 Equipo de difracción Siemens D5000.

Los espectros de difracción de rayos-X obtenidos se analizaron mediante el método de refinamiento Rietveld empleando el software de análisis FullProf suite. El método de refinamiento Rietveld nos permite determinar de forma precisa los parámetros estructurales de una muestra de interés. Este método se basa en la construcción de un modelo teórico el cual es ajustado al espectro de difracción obtenido de forma experimental mediante un proceso de mínimos cuadrados. Algunos de los aspectos estructurales incluidos en el modelo teórico incluyen: grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, concentración de fases presentes, tamaño de cristal, etc. El efecto de la óptica del instrumento de difracción se considera mediante un patrón de silicio medido en las mismas condiciones que las muestras.

El refinamiento Rietveld inicia con las ocupaciones teóricas de los diferentes átomos en cada una de sus posiciones, las cuales, se obtuvieron al dividir la multiplicidad de cada uno de los sitios entre la multiplicidad total del grupo correspondiente ( $Fd\bar{3}m$  para  $Fe_3O_4$ ), de esta forma se obtienen las ocupaciones



teóricas para una única celda unidad. El software realiza iteraciones sucesivas sobre los parámetros estructurales hasta obtener un ajuste satisfactorio de los datos experimentales.

## 3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La técnica de microscopia electrónica de transmisión es una de las más empleadas en el estudio morfológico de nanopartículas de diversos tipos<sup>6,8-10</sup>. Permite observar de forma directa el tamaño y forma de las nanopartículas, además de tener la posibilidad de proporcionar información sobre la composición de las muestras<sup>11,5,12</sup>.

### 3.2.1 Principio teórico.

El objetivo de las técnicas de micrografía electrónica en general (TEM, SEM), es la interacción de los electrones con la materia para obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. En muchos sentidos, el microscopio electrónico (ME) ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ( $\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$ ) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente es demasiado grande. Con los ME se pueden obtener electrones acelerados con una  $\lambda$  asociada bastante menor de  $1 \text{ \AA}$ , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real. Los electrones en el ME se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial ( $E$ ) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de  $100 \text{ kV}$ , la longitud de onda asociada a los electrones es  $0.037 \text{ \AA}$  ( $0.01 \text{ \AA}$  para  $1 \text{ MV}$ )<sup>13</sup>.

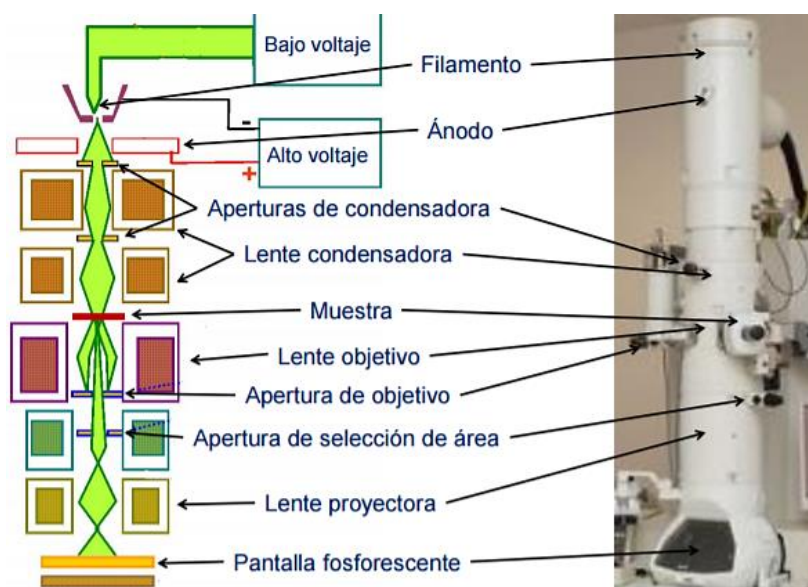


Figura 3.3 Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

El microscopio consiste básicamente en una columna a vacío donde se encuentra el sistema de iluminación (fuente de electrones y lentes electromagnéticas), una pantalla de proyección y una cámara fotográfica adosada a ella. El cañón electrónico produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial (normalmente 80 – 400 kV) y es focalizado sobre la muestra mediante una lente condensadora. Una vez que el haz atraviesa la muestra, un lente objetivo forma la imagen que a su vez es amplificada y proyectada sobre una pantalla por un conjunto de lentes proyectoras. Un esquema de los componentes del microscopio electrónico de transmisión se muestra en la Figura 3.3<sup>13,14</sup>.

### 3.2.2 Equipo y condiciones de análisis.

La técnica TEM se empleó ampliamente en este trabajo para caracterizar la morfología de las muestras sintetizadas a lo largo de los experimentos realizados. Las micrografías se obtuvieron en un equipo JEOL JEM 1010 operando con un

voltaje de aceleración de 100 kV y equipado con una cámara digital Gatan modelo Orius 200 SC.



Figura 3.4 Fotografía del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1010 (Unidad de microscopia UAM).

La preparación de las muestras para TEM, consistió en tomar una gota de una suspensión diluida de nanopartículas en un solvente volátil (etanol) la cual se dispersó mediante un baño ultrasónico durante 20 minutos, para posteriormente depositarla sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón. Se dejó evaporar el solvente durante 10 minutos y de esta forma las partículas se logran depositar sobre la superficie de la rejilla. El proceso se esquematiza en la Figura 3.5.

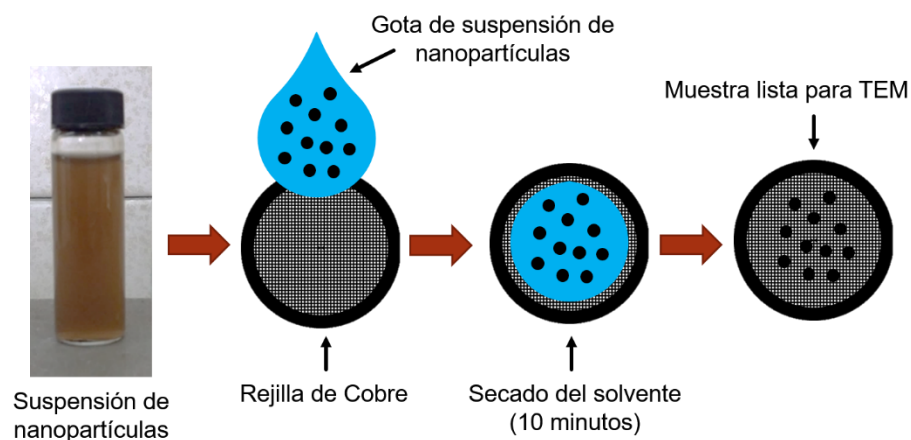


Figura 3.5 Esquema de preparación de muestras para TEM.

Se obtuvieron imágenes con diferentes grados de amplificación: entre 80 y 250 mil aumentos. A partir de estas imágenes, se realizaron mediciones directas de los diámetros de las partículas considerando el diámetro mínimo de la circunferencia que contiene a la partícula completa, tal y como se muestra en la Figura 3.6. La medición de las partículas se realizó mediante el software libre *ImageJ* y el análisis estadístico de los diámetros obtenidos se hizo en *OriginPro 8.5*. Para cada muestra se midieron al menos 100 nanopartículas para obtener datos estadísticos confiables. A todas las series se les aplicó una prueba de normalidad en *OriginPro 8.5* para descartar cualquier tipo de desviación.

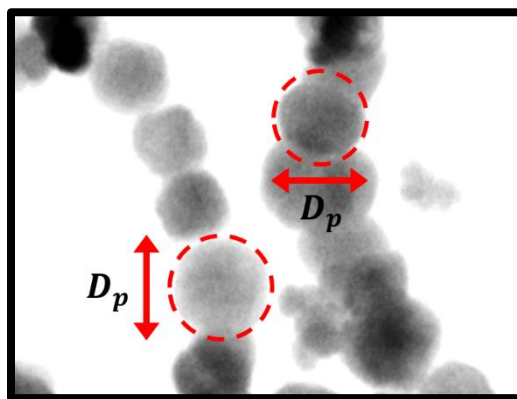


Figura 3.6 Medición del diámetro de partícula  $D_p$  sobre micrografías TEM.

### 3.3 Magnetometría de muestra vibrante.

Las aplicaciones potenciales de cualquier material magnético, están definidas por sus características magnéticas, las cuales son descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs H o ciclo de histéresis). El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H es el *Magnetómetro de Muestra Vibrante* o VSM por sus siglas en inglés (*"Vibrating Sample Magnetometer"*). Desde su invención en 1956, se ha convertido en una de las técnicas más usadas tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético externo, la temperatura y el tiempo<sup>15</sup>.

#### 3.3.1 Principio teórico.

Las técnicas de caracterización magnética se pueden dividir principalmente en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Aunque por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además, dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización frente al campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra. El VSM es la técnica de inducción que, por su fácil implementación en laboratorios, su gran adaptabilidad a rutinas de automatización, y su alta sensibilidad, ha sido catalogado como "*el más popular de los equipos de caracterización magnética en las últimas décadas*"<sup>16</sup>.

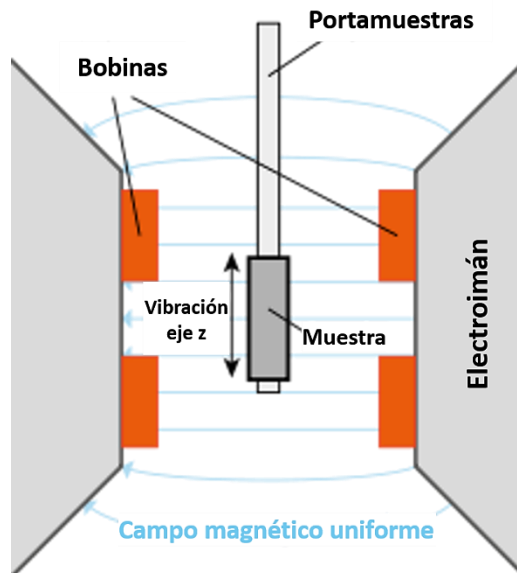


Figura 3.7 Esquema de funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante.

El movimiento de la muestra se puede realizar a través de un transductor Mössbauer, el cual, permite el control de las vibraciones mecánicas de la muestra, de su amplitud y de su frecuencia por retroalimentación a un controlador PID. La sensibilidad de un magnetómetro es por lo general suficiente para detectar una variación mínima en el momento magnético del orden de  $10^{-4}$  emu.

El principio de funcionamiento del VSM es la Ley de inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende nos brinda información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán como se muestra en la Figura 3.7<sup>16</sup>.

### 3.3.2 Equipo y condiciones de análisis.

Para la caracterización magnética de las muestras sintetizadas en este trabajo, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante modelo MLVSM9

MagLab 9T de la marca *Oxford instruments* como el que se muestra en la Figura 3.8. Las curvas de magnetización se midieron a temperatura ambiente para un campo magnético máximo de 3 T. A partir de estas curvas se determinaron parámetros como: saturación de magnetización ( $M_s$ ), remanencia magnética ( $M_r$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ). Las muestras se prepararon pesando una masa “ $m$ ” determinada ( $m \sim 10 \text{ mg}$ ), la cual, se colocó en capsulas de gelatina y fue posteriormente sometida a las vibraciones en el magnetómetro.



Figura 3.8 Magnetómetro de muestra vibratoria (VSM) MagLab de Oxford Instruments.

### 3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Este procedimiento analítico también es conocido como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) y es el método de caracterización de superficies más utilizado y uno de los más empleados en nanopartículas magnéticas actualmente<sup>1-3,11,17,18</sup>.

El campo de aplicación de las técnicas de análisis de superficies se limita a las capas más externas del sólido, lo que equivale a espesores entre 1 y 10 monocapas (los 10 primeros nm o 100 Å aproximadamente). El análisis proporciona información sobre la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina del material, la homogeneidad superficial y el estado de adsorbatos. En combinación con el bombardeo por iones Argón (A.I.B.) se puede incrementar el espesor hasta un máximo de 1 µm con la posibilidad de obtener perfiles de composición. Para espesores mayores a 1 µm se pueden utilizar métodos mecánicos como el desbastado, pulido, etc<sup>19</sup>.

### 3.4.1 Principio teórico

La incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (Figura 3.9) con una energía de ligadura descrita por la Ecuación 3.2. Una vez que ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (Auger)<sup>19,20</sup>.

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

$h\nu$  = energía de los fotones

$E_K$  = energía cinética del fotoelectrón producido,

$W$  = función de trabajo del espectrómetro y

$E_B$  = energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico).



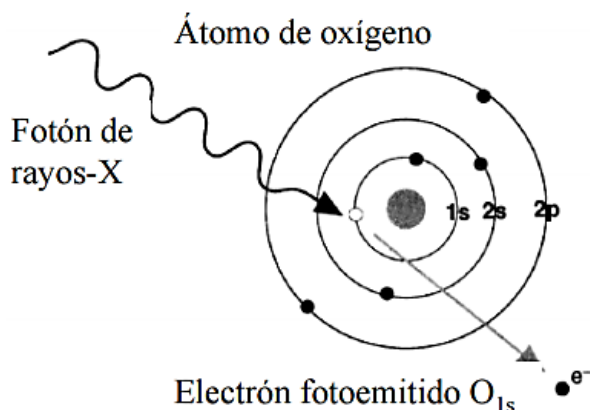


Figura 3.9 Diagrama esquemático del efecto fotoeléctrico en un átomo de oxígeno.

La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. En la Figura 3.10 se muestra el espectro general XPS obtenido en la superficie externa de un acero laminado en frío y en estado de recepción (sin bombardear). Este primer espectro general o “*survey*” se realiza en un amplio intervalo de energías y nos ayuda a determinar los elementos presentes en la muestra. Se observa de la Figura 3.10 que, además del Fe, se detectó la presencia de C y O. A temperatura ambiente, la superficie de cualquier metal, independientemente de su composición, en contacto con la atmósfera se recubre instantáneamente de una delgada película de grupos C-C/C-H, OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O (espesor inferior a 3nm) producto de contaminación atmosférica. A partir de la intensidad (altura) de cada pico se puede conocer el porcentaje atómico de C, O y Fe presentes en la superficie del material. Asimismo, a partir de la relación atómica O/Fe se puede distinguir la existencia del Fe como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o FeOOH en la superficie del material<sup>21</sup>.

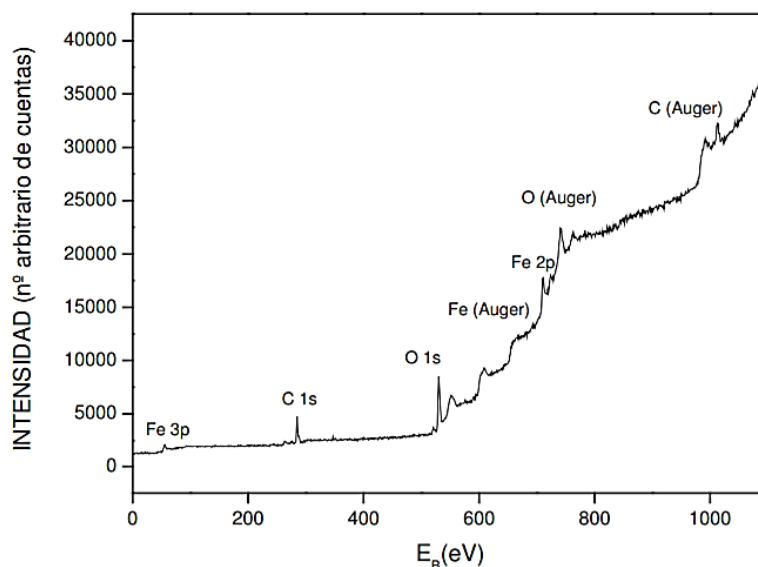


Figura 3.10 Espectro general (survey) XPS de acero laminado en frío.

La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de ligadura llamado “chemical shift”.

Un análisis de alta resolución puede ayudar a determinar las diferentes contribuciones de las especies presentes a la señal específica de cada elemento. En la Figura 3.11 se muestra el espectro de alta resolución para la muestra de acero laminado en frío que corresponde a las regiones de O1s y Fe2p. A partir de estos espectros, la señal se puede descomponer (o deconvolucionar) en diferentes componentes que son asignados a las especies presentes en la muestra de acuerdo a su energía de ligadura o enlace. Se puede determinar el porcentaje atómico de cada elemento asociado a la especie que lo contiene, a partir de los valores de área correspondientes a cada especie ajustada en el espectro de alta resolución.

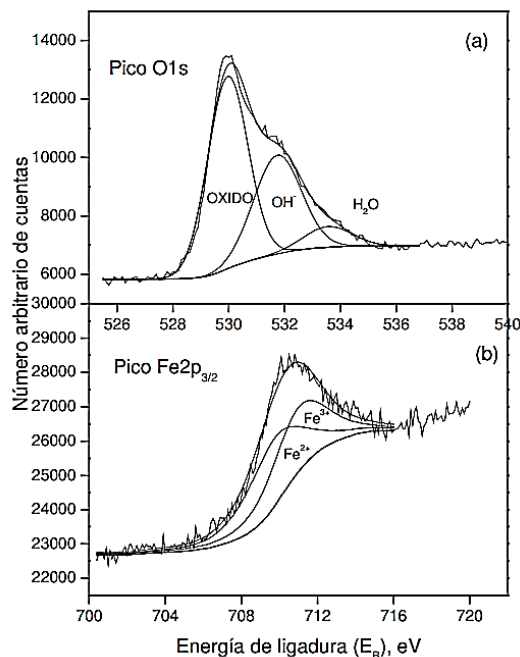


Figura 3.11 Espectro de alta resolución para: a) O1s y b) Fe2p de una muestra de acero laminado en frío.

Debido a la naturaleza del haz (fotones), la técnica XPS se puede aplicar tanto a materiales conductores (metales) como no conductores (óxidos, polímeros y cerámicos). Desafortunadamente, el haz incidente de rayos-X no puede focalizarse (como los haces electrónicos) por lo que su resolución lateral es mala, siendo el análisis una media de un área de 1 mm<sup>2</sup>.

### 3.4.2 Equipo y condiciones de análisis.

El análisis por XPS de las muestras de nanopartículas electrosintetizadas se hace en un equipo RIBER LDM-32 (Figura 3.12). La cámara de análisis está equipada con un analizador de electrones cilíndrico de retardo de imagen, MAC-3 de CAMECA. Los datos de XPS fueron recolectados usando una línea de rayos-X (1486.6 eV) no monocromática Al K $\alpha$  a 12 kV y 30 mA. La escala de energía fue previamente calibrada usando la energía de enlace para C 2p<sub>3/2</sub> a 932.67 eV y Ag 3d<sub>5/2</sub> a 368.26 eV con una resolución de 1.1 eV.



Figura 3.12 Espectrofotómetro RIBER LDM-32 en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en Ensenada.

El análisis completo de baja resolución de la muestra (*survey*), se realizó con un tamaño de paso de 1 eV para determinar los elementos presentes en las muestras sintetizadas. El análisis de XPS de alta resolución se hace en las regiones de Fe 2p, O 1s y C 1s con un tamaño de paso de 0.2 eV ya que estos son los picos predominantes en el escaneo a baja resolución para muestras de óxidos de Hierro. Las condiciones bajo las cuales se realizan los escaneos de baja y alta resolución se resumen en la Tabla 3.1. El análisis de los espectros obtenidos se realizó con el software libre CasaXPS.

Resolución	Fe2p	O1s	C1s	Survey
Alta	702 – 734 eV	526 – 539 eV	281 – 292 eV	-
Baja	-	-	-	0 – 1400 eV

Tabla 3.1 Intervalos de análisis de XPS

### 3.5 Espectroscopia Mössbauer.

En 1957, Rudolph Mössbauer descubrió el efecto que hoy lleva su nombre y que lo hizo merecedor al Premio Nobel en Física en 1961. El efecto Mössbauer no es más que la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo. Este fenómeno había sido buscado sin éxito durante treinta años antes de que R. Mössbauer realizara, accidentalmente, la primera observación de absorción resonante sin retroceso<sup>22,23</sup>.

#### 3.5.1 Principio teórico.

Para que ocurra la absorción resonante es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación los núcleos correspondientes no reculen, ya que este retroceso toma parte de la energía de la radiación que, en el caso de núcleos libres, produce un desplazamiento en la línea de emisión (y de absorción), que generalmente es mayor que el ancho natural de la línea correspondiente a la transición nuclear y que hace que se pierda la “sintonía” del proceso resonante. En la Figura 3.13 se muestra el desplazamiento entre la línea de emisión y de absorción, debido a la energía de retroceso  $E_r$  de los núcleos.

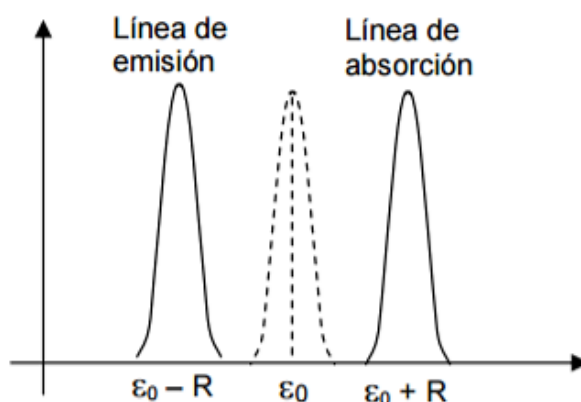


Figura 3.13 Desplazamiento de las líneas de emisión y absorción.

La condición de resonancia se cumple cuando un átomo está sujeto a la malla cristalina de un sólido (o a una molécula) y la energía de retroceso es tal, que no se altera la estructura cristalina. En este caso, el átomo emisor sólo puede excitar fonones del cristal; sin embargo, también puede ocurrir que la energía de retroceso sea menor que la energía de excitación fonónica y entonces es el cristal, como un todo, el que retrocede, lográndose así que la línea de emisión no sufra desplazamiento alguno; esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso semejante (absorción sin excitación fonónica), de forma tal que, en promedio, la energía transmitida a la red, a lo largo de muchos procesos, es la energía de retroceso del átomo libre. La fracción de eventos que ocurren sin emisión fonónica (tanto en la emisión como en la absorción) se conoce como la fracción Mössbauer y viene dada por la Ecuación 3.3<sup>22</sup>.

$$f = \exp \left\{ -\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2} \right\} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde  $\langle x^2 \rangle$  es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y  $E_\gamma$  la energía del rayo  $\gamma$ . La expresión para  $\langle x^2 \rangle$  depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y en sólidos reales puede ser muy compleja, pero siempre es posible idealizar al cristal aplicando el modelo de Debye. En este caso, la expresión que se obtiene para la fracción Mössbauer esta expresada en la Ecuación 3.4<sup>22</sup>.

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_r}{k\theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$E_r$  es la energía de retroceso del núcleo,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\theta_D$  es la temperatura de Debye del cristal. De la ecuación anterior, es claro que  $f$  es grande cuando  $\theta_D$  es grande (es decir, una red con enlaces cristalinos fuertes)

y cuando la temperatura  $T$  es pequeña. En el límite, cuando  $T \rightarrow 0$ , la ecuación Ecuación 3.4 se transforma en la Ecuación 3.5.

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp \left\{ -\frac{3E_r}{2k\theta_D} \right\} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Es decir, la absorción o emisión resonante sin retroceso se optimiza si el núcleo está fuertemente ligado a una red cristalina a baja temperatura.

Un experimento Mössbauer consiste entonces en estudiar la variación de la intensidad transmitida a través de un material absorbente, en función de la velocidad de la fuente emisora de radiación  $\gamma$  con respecto al absorbente. El espectro Mössbauer resultante consiste en una representación del número de cuentas acumuladas de rayos  $\gamma$  frente a la velocidad de la fuente con respecto al absorbente (expresada generalmente en mm/s), el cual viene caracterizado por el número, forma, posición e intensidad relativa de las líneas de absorción como resultado de las diferentes interacciones hiperfinas entre el núcleo absorbente y su entorno químico. En el análisis de un espectro Mössbauer existen tres parámetros hiperfinos que son de suma importancia: el desplazamiento del isomérico ( $\delta$ ), el desdoblamiento cuadripolar ( $\Delta Q$ ) y el campo magnético hiperfino ( $H$ ). El desplazamiento isomérico proporciona información sobre las densidades electrónicas y, por tanto, del estado de valencia y el número de coordinación del átomo sonda de la muestra en estudio ( $^{57}\text{Fe}$ ). Cuando el espectro Mössbauer presenta una sola línea, el campo eléctrico local es esférico y no hay campo magnético. Si hay un gradiente de campo eléctrico no nulo el espectro Mössbauer presentará un doblete, mientras que un campo magnético divide el espectro en seis líneas. Por lo tanto, el espectro Mössbauer aporta una información muy valiosa sobre el entorno magneto-cristalino local del isótopo resonante.

### 3.5.2 Arreglo experimental

El arreglo básico de un espectrómetro Mössbauer consiste en: fuente radioactiva, muestra absorbente, transductor electromagnético que imprime un movimiento a la fuente, detector y analizador multicanal. La fuente radioactiva contiene el precursor radioactivo del isótopo Mössbauer, incorporado en una matriz adecuada. El  $^{57}\text{Co}$  (incorporado en una matriz de Rh) es el precursor del  $^{57}\text{Fe}$  y se desexcita dando lugar a la emisión de fotones  $\gamma$  con  $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ , idóneos para espectrometría Mössbauer, ya que la anchura natural de la línea de transición ( $\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ), es suficientemente elevada para resolver las interacciones hiperfinas, siendo los valores del factor  $f$  elevados incluso a temperatura ambiente. Un esquema general del arreglo experimental básico se muestra en la Figura 3.14.

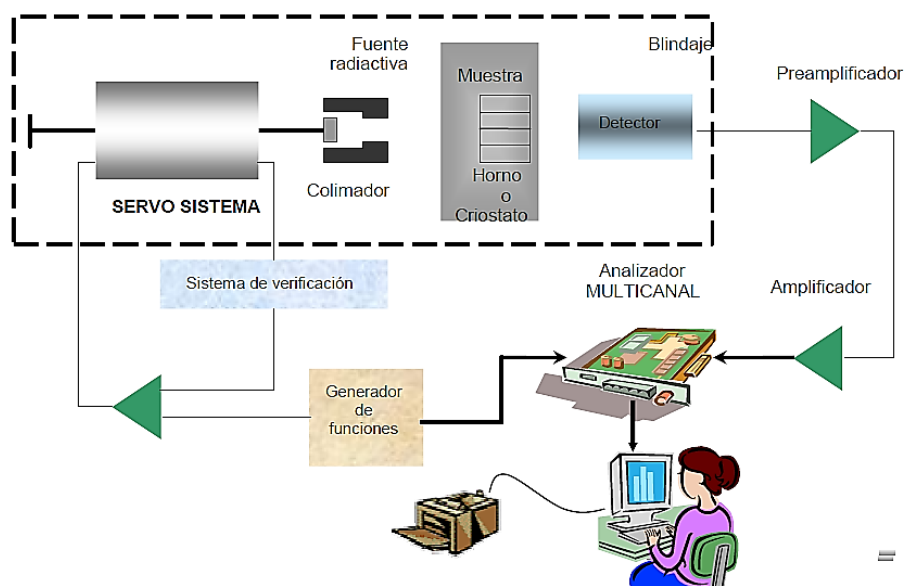


Figura 3.14 Esquema general de un arreglo experimental para un espectrómetro Mössbauer.



La observación de un espectro Mössbauer requiere de una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor, en y fuera de resonancia. Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales del multicanal, de tal forma que con cada canal se pueda asociar esencialmente una velocidad. Este movimiento permite además compensar, por efecto Doppler, las diferencias energéticas entre los niveles nucleares del isótopo resonante en la fuente y absorbedor, debidas al entorno magneto-cristalino en el que están inmersos.

La fuente está fija en el eje de un motor y se cubre con un blindaje de plomo, de tal manera que solamente hay una abertura (colimador) que permite el paso de la radiación al absorbedor y de éste al detector.

El absorbedor puede colocarse en un criostato o en un horno para variar su temperatura, ya que la variación con la temperatura de las diferentes cantidades medidas, puede relacionarse con procesos físicos importantes, como transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc.

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector, que es un contador proporcional, y la señal se preamplifica y amplifica. Estos pulsos pasan a la tarjeta multicanal (la cual puede operar en forma de análisis de altura de pulsos o bien como multiescalador) que está instalada en una computadora, en la cual se hace la discriminación de la radiación, operándola como analizador de altura de pulsos; con ello se pueden eliminar los pulsos de energías mayores y menores que la de  $14.4 \text{ keV}$ . Hecho lo anterior, la tarjeta se opera en forma de multiescalador y los datos se registran y almacenan en la computadora.

En este trabajo, la espectrometría Mössbauer ha sido utilizada para obtener información sobre el estado químico y magnético de las formas de hierro presentes en las muestras generadas.

Los espectros Mössbauer de las diferentes muestras analizadas fueron obtenidos en un espectrómetro convencional en modo triangular equipado con una fuente de rayos  $\gamma$  de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh ( $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ ). El análisis de los espectros se realizó con un ajuste no lineal, empleando el programa NORMOS. La calibración de energía fue llevada a cabo con una lámina de  $\alpha - \text{Fe}$  ( $6\ \mu\text{m}$ ). Los espectros fueron obtenidos a 77 K y temperatura ambiente (300 K) a una velocidad máxima de 12 mm/s.



Figura 3.15 Laboratorio de Mössbauer en la Universidad Autónoma de Madrid.

## Referencias.

1. Wang, L. *et al.* Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 21593–21601 (2005).
2. Dar, M. I. & Shivashankar, S. a. Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. *RSC Adv.* **4**, 4105–4113 (2014).
3. Melnig, V. & Ursu, L. Poly(amidehydroxyurethane) template magnetite nanoparticles electrosynthesis: I. Electrochemical aspects and identification. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 2509–2523 (2011).
4. Mazarío, E., Herrasti, P., Morales, M. P. & Menéndez, N. Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *Nanotechnology* **23**, 355708 (2012).
5. Ying-Chieh, W., Rusakova, I. A., Baikalov, A., Chen, J. W. & Nae-Lih, W. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. *J. Mater. Res.* **20**, 75–80 (2005).
6. Lozano, I., Casillas, N., Ponce de León, C., Walsh, F. C. & Herrasti, P. New insights into the electrochemical formation of magnetite nanoparticles. **164**, 184–191 (2017).
7. Fantechi, E., Innocenti, C. & Albino, M. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **380**, 365–371 (2015).
8. Ramimoghadam, D., Bagheri, S. & Hamid, S. B. A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 207–229 (2014).
9. Lee, B. Y. *et al.* Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 503–509 (2005).
10. Li, T., Huang, C., Ruan, P. & Chuang, K. In vivo anti-cancer efficacy of magnetite nanocrystal-based system using locoregional hyperthermia combined with 5-fluorouracil chemotherapy. *Biomaterials* (2013).

11. Núñez, N. O., Tartaj, P., Morales, M. P., Bonville, P. & Serna, C. J. Yttria-coated FeCo magnetic nanoneedles. *Chem. Mater.* **16**, 3119–3124 (2004).
12. Karami, H. & Chidar, E. Pulsed-electrochemical synthesis and characterizations of magnetite nanorods. *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 2077–2090 (2012).
13. Williams, D. B. & Carter, C. B. in *Transmission electron microscopy* 3–17 (1996). doi:10.1007/978-0-387-76501-3\_1
14. Barber, D. J. Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. *Opt. Acta Int. J. Opt.* **31**, 848–848 (1984).
15. Zijlstra, H. *Experimental Methods in Magnetism*. (North-Holland publishing Company-Amsterdam, 1967).
16. Foner, S. Versatile and Sensitive Vibration-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 550–557 (1959).
17. Kuznetsov, M. V., Linnikov, O. D. & Rodina, I. V. X-ray photoelectron spectra of magnetite nanopowders after chromium(VI) sorption from aqueous solutions. *Inorg. Mater.* **48**, 169–175 (2012).
18. Teng, X., Black, D., Watkins, N. J., Gao, Y. & Yang, H. Platinum-maghemite core-shell nanoparticles using a sequential synthesis. *Nano Lett.* **3**, 261–264 (2003).
19. Tilinin, I. Quantitative surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. *Prog. Surf. Sci.* **52**, 193–335 (1996).
20. Feliu Jr., S. Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales. *Rev. Metal. Madrid* **29**, 307–319 (1993).
21. Feliu Jr., S. & Pérez-Revenge, M. L. Effect of the presence of alloying elements in interstitial-free and low-carbon steels on their surface composition after annealing in reducing atmospheres (dew point = -30 degrees C). *Metall. Mater. Trans. A* **35**, 2039–2050 (2004).
22. Wertheim, G. K. *Mössbauer effect: principles and applications*. (Academic Press Inc., 1964).

23. Mössbauer, R. L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191. *Zeitschrift für Phys.* **151**, 124–143 (1958).



# CAPÍTULO IV

## SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA POR LOTES





## Capítulo IV. Síntesis electroquímica por lotes.

En este capítulo, se abordan los estudios realizados en un esquema de síntesis por lotes. Se analizan los resultados obtenidos para una síntesis estándar y su comparación con una serie de variaciones en los parámetros de síntesis. Además, se analizará el aumento de la cantidad de nanopartículas generadas al aumentar el tamaño del sistema de electrosíntesis. Este punto como ya se mencionó en el capítulo de introducción, es uno de los principales retos de la síntesis electroquímica.

### 4.1 Síntesis estándar

En una síntesis estándar, la cantidad máxima teórica obtenible de  $Fe_3O_4$ , está directamente relacionada con la corriente total suministrada al sistema. La ley de Faraday (Ecuación 4.1) nos proporciona una relación entre la cantidad de masa perdida en un electrodo y la reacción de transferencia de carga que tiene lugar en el mismo. Para la síntesis de magnetita este proceso corresponde a la reacción electroquímica de disolución de hierro tal y como se muestra en la Reacción 4.1.

$$\Delta w = \frac{Mit}{nF}$$

Ecuación 4.1



Reacción 4.1

Donde:

$\Delta w$  : Pérdida de peso (g)

$M$ : Masa molar del hierro 55.9 (g/mol)

$I$ : Corriente total en amperios (A)

$t$ : Tiempo en segundos (s)

$n$ : Número de electrones intercambiados ( $e^-$ )

$F$ : Constante de Faraday (96 485.3 s A/mol)

Si tomamos en cuenta que en la síntesis electroquímica estándar de magnetita se emplearon  $100\text{ mA}$  de corriente total durante  $30\text{ minutos}$  y que el proceso en el ánodo de hierro ( $M = 55.85\text{ g/mol}$ ) conlleva un intercambio de 2 electrones, se calculó la pérdida de peso teórica:  $\Delta w = 0.0521\text{ g}$  que corresponde a  $9.33 \times 10^{-4}\text{ mol}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  producido. A partir de este resultado y considerando que la magnetita contiene Fe en los estados de oxidación:  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en una relación 2:1, la máxima cantidad posible de magnetita a obtener sería de  $3.11 \times 10^{-4}\text{ mol}$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo cual corresponde a  $0.072\text{ g}$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , considerando que la masa molar de la magnetita es  $231.53\text{ g/mol}$ . Lo anterior es solo válido, si se considera que el único proceso electroquímico que sucede en el ánodo, es la formación de  $\text{Fe}^{2+}$ , escenario en el cual se obtendría la mayor cantidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para la carga suministrada. En la práctica, la cantidad obtenida por cada síntesis estándar de magnetita fue de  $m = 0.0572\text{ g}$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lo cual corresponde a un 79.4 % de eficiencia si se considera el escenario anteriormente discutido. Cabe mencionar que una parte de las especies de hierro formadas (hidróxido y oxihidróxidos) se elimina durante el lavado, lo cual disminuye la cantidad recuperada y por tanto la eficiencia.

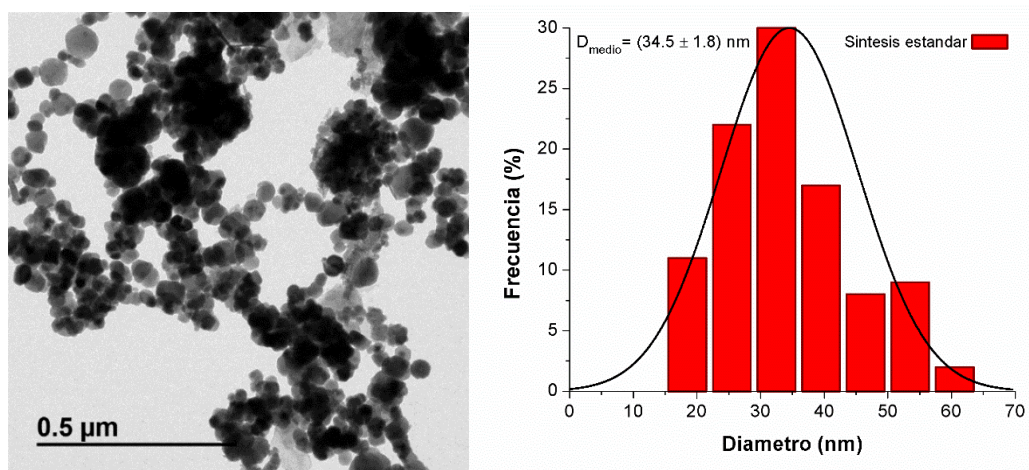


Figura 4.1 A) Micrografía TEM de muestra obtenida empleando esquema de síntesis estándar y B) Histograma de frecuencia correspondiente.

Bajo estas condiciones de síntesis, las nanopartículas obtenidas presentan una forma cuasiesférica (Figura 4.1 A) y de acuerdo con los resultados estadísticos obtenidos a partir de las mediciones sobre las micrografías TEM, poseen un diámetro medio de  $34.5 \pm 1.8 \text{ nm}$ , tal y como se muestra en el histograma de la Figura 4.1 B. También se puede observar que existe una dispersión de tamaños, encontrándose nanopartículas en el rango de 20 a 60 nm.

La estructura cristalina de las partículas se confirmó mediante difracción de rayos-X con las condiciones descritas en el Capítulo III. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 4.2, en el cual, se puede observar los picos de difracción asociados a la presencia de una estructura de espinela inversa como la de la magnetita.

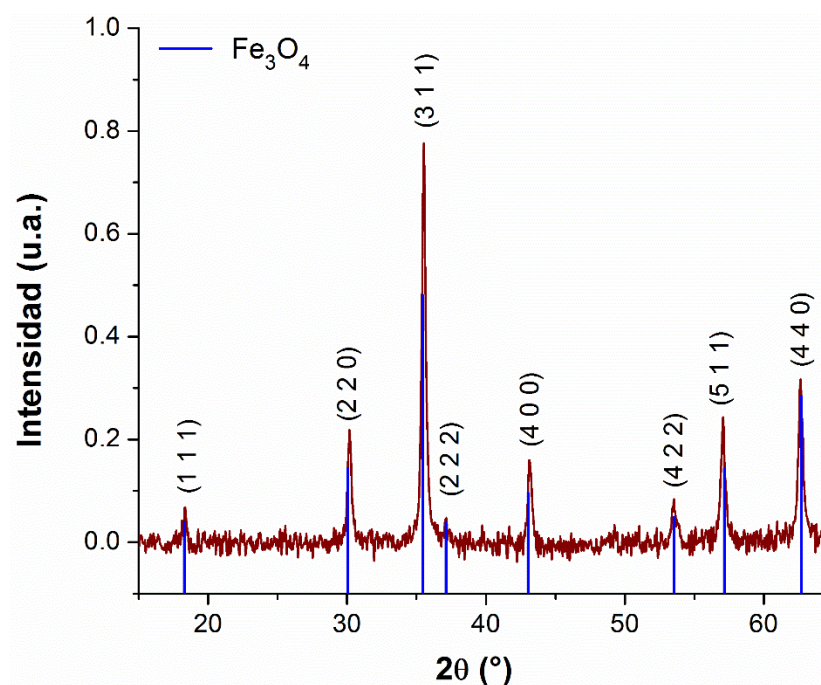


Figura 4.2 Difractograma de rayos-X para la muestra sintetizada en condiciones estándar

Todos los picos indexados corresponden a magnetita<sup>1</sup> de acuerdo a los datos obtenidos de la ficha JCPDS 01-1111 que corresponde a una estructura cristalina  $Fd3m$ . La mayor intensidad se detectó en un Ángulo de difracción  $2\theta = 35.58^\circ$ , el cual corresponde al plano (3 1 1) de  $Fe_3O_4$ <sup>1,2</sup>. Como comparación se muestran las posiciones de los picos  $2\theta$  e intensidades relativas para  $Fe_3O_4$  en la Tabla 4.2

Tabla 4.1 Indexación de los picos de difracción para la síntesis estándar.

$2\theta$ (°)	h k l
18.46	1 1 1
30.30	2 2 0
35.58	3 1 1
37.24	2 2 2
43.23	4 0 0
53.53	4 2 2
57.14	5 1 1
62.71	4 4 0
71.18	6 2 0
74.11	5 3 3

Tabla 4.2 Posiciones  $2\theta$  e intensidades relativas para magnetita ( $Fe_3O_4$ ) con respecto a los planos de difracción (JCPDS 01-1111).

$2\theta$	Intensidad (u.a.)	h k l	$2\theta$	Intensidad (u.a.)	h k l
18.277	6	1 1 1	62.726	80	4 4 0
30.063	28	2 2 0	70.783	6	6 2 0
35.451	100	3 1 1	73.995	20	5 3 3
37.120	11	2 2 2	79.077	5	4 4 4
43.037	32	4 0 0	86.905	10	6 4 2
53.546	16	4 2 2	89.931	32	7 3 1
57.166	64	5 1 1	94.378	10	8 0 0

El método de refinamiento Rietveld se empleó para ajustar los datos experimentales obtenidos a la estructura de espinela  $Fd3m$ , el resultado del ajuste se muestra en la Figura 4.3, para el cual los parámetros de bondad de ajuste:  $R_{\text{bragg}}$  y el factor RF fueron de 3.5 y 2.69 respectivamente, estos valores representan una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados<sup>3</sup>. El parámetro de celda obtenido fue de 8.39 Å y se encuentra en el rango de valores reportados en la literatura<sup>4</sup>. El tamaño medio de cristal obtenido a partir del proceso de refinamiento fue de 24.2 nm.

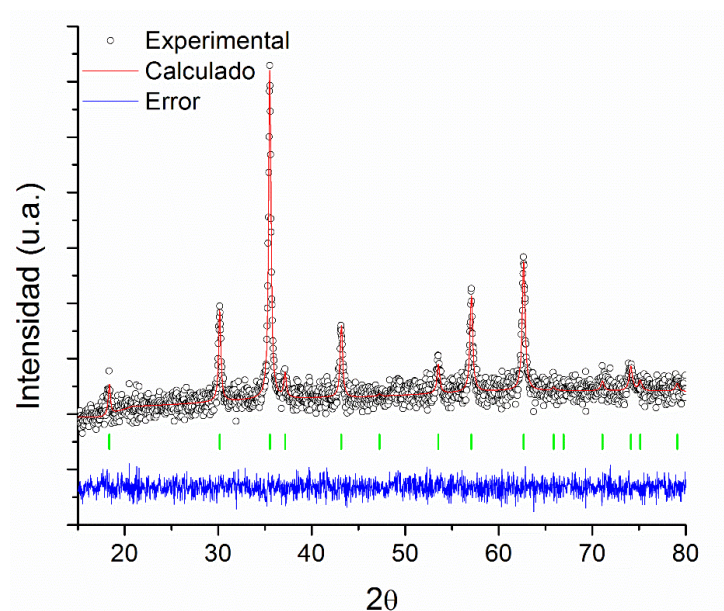


Figura 4.3 Ajuste por el método de refinamiento Rietveld de una muestra obtenida mediante una síntesis electroquímica estándar.

Como puede observarse, el tamaño medio de las nanopartículas medido por TEM es ligeramente mayor que el obtenido por difracción de rayos-X, este hecho es común, ya que en la medida obtenida por TEM puede ocurrir solapamiento de nanopartículas o incluso un cierto grado de aglomeración que produce como consecuencia un aumento del tamaño medido. Además, según se muestra en la

Figura 4.4 la coincidencia de tamaño por TEM y por difracción de rayos-X solo se da cuando las nanopartículas son monocristalinas.

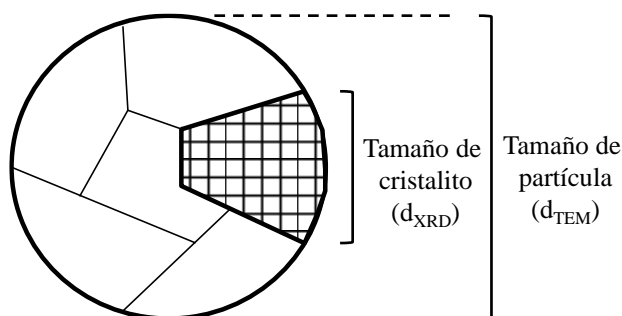


Figura 4.4 Relación entre el tamaño de partícula obtenido por mediciones directas en micrografías TEM y el de cristal mediante XRD.

Se confirma la formación de  $Fe_3O_4$  de tamaño nano-cristalino mediante espectroscopia Mössbauer (Figura 4.5). El espectro de la muestra electrosintetizada a  $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , registrada a temperatura ambiente (izquierda) es interpretado como la contribución de tres subespectros, un doblete y dos sextetes con  $H = 49.0 \text{ T}$  (desplazamiento isomérico,  $IS = 0.32 \text{ mm}^{-1}$ ) y  $H = 45.1 \text{ T}$  ( $IS = 0.52 \text{ mm}^{-1}$ ) respectivamente, y que corresponden al  $Fe^{3+}$  en la posición tetraédrica y al  $[Fe^{3+}/Fe^{2+}]$  en coordinación octaédrica en la estructura espinela de  $AB_2O_4$ . Los campos magnéticos hiperfinos ( $H$ ) son ligeramente inferiores a aquellos que corresponden al mismo material en tamaño macroscópico ( $H = 49.1 \text{ T}$  y  $45.3 \text{ T}$  respectivamente<sup>5</sup>), lo que concuerda con la existencia del doblete cuadrupolar,  $IS = 0.324 \text{ mm/s}$  y  $QS = 0.55 \text{ mm/s}$ , característico de  $Fe(III)$  de alto spin y que puede asociarse a distintos óxidos y oxihidróxidos de  $Fe$  de carácter para- o superparamagnético. A  $77 \text{ K}$  sólo se observan dos sextetes, lo que confirma que el doblete de temperatura ambiente se debe a la presencia de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  cuyo pequeño tamaño dificulta el ordenamiento magnético de largo alcance a temperatura ambiente. Al bajar la temperatura el valor del campo magnético hiperfino, y el desplazamiento isomérico



aumentan ligeramente como cabe esperar por efecto de la T ( $H_A = 52.4(1)$  T ( $IS = 0.46(1)$  mm·s<sup>-1</sup>) y  $H_B = 50.1(1)$  T ( $IS = 0.73(1)$  mm·s<sup>-1</sup>). La ocupación relativa de ambas posiciones, suponiendo que el factor de Lamb-Mössbauer es el mismo en ambas a baja temperatura es de 63/37.

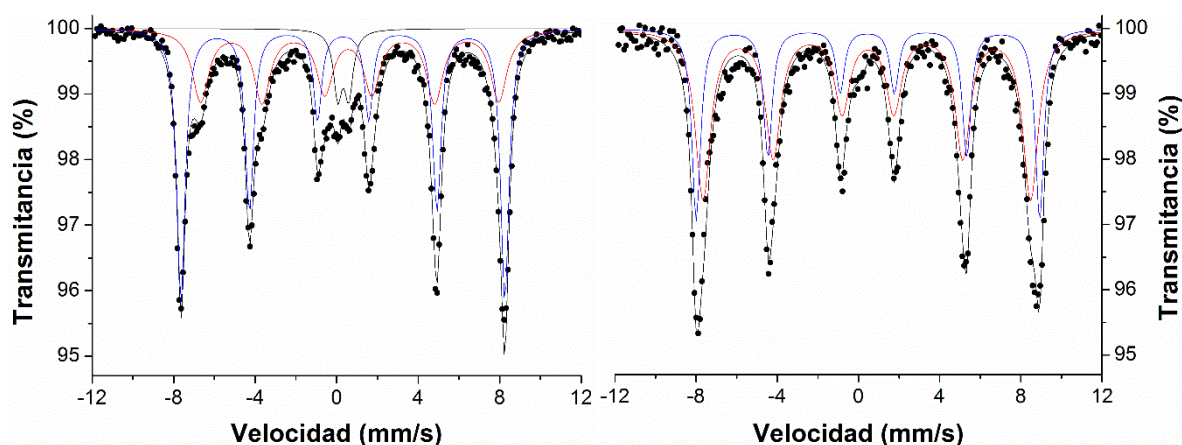


Figura 4.5 Espectros Mössbauer de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenido mediante una síntesis electroquímica estándar. A la izquierda el espectro registrado a temperatura ambiente, a la derecha el espectro a 77K

La Figura 4.6 muestra la curva de magnetización obtenida para la muestra sintetizada mediante la metodología designada como síntesis estándar. A partir de estos resultados, se obtuvo un valor de magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 77.7 emu/g, un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 101.4 Oe y una remanencia magnética ( $M_r$ ) de 8.0 emu/g, estos valores se encuentran cercanos a los reportados en la literatura para nanopartículas de magnetita<sup>2,3</sup>. El valor de magnetización de saturación es menor que el reportado para magnetita a escala másica (92 emu/g)<sup>6</sup>. Este fenómeno es comúnmente reportado<sup>2</sup> y se debe a defectos superficiales y anisotropía del material, así como la posibilidad de otros factores más complejos y también de naturaleza superficial. El valor de campo coercitivo se encuentra dentro de los reportados para nanopartículas de magnetita uniaxiales orientadas aleatoriamente<sup>6</sup>.

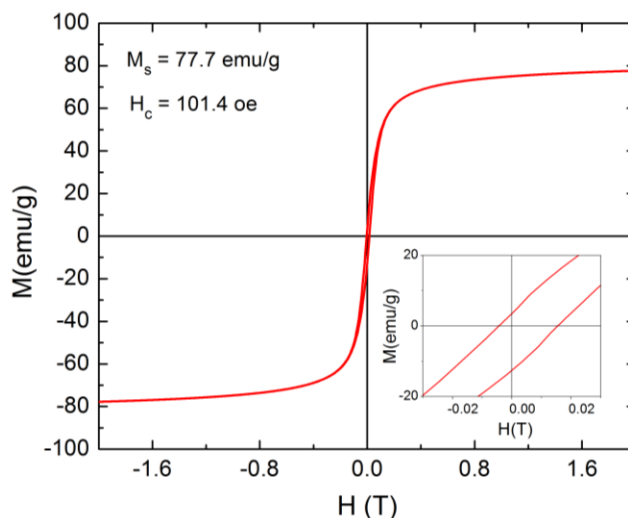


Figura 4.6 Curva de magnetización a temperatura ambiente para la muestra obtenida por la síntesis estándar.

Una comparación de la síntesis estándar empleando un acero de bajo carbón (descrito en el Capítulo II) con la síntesis realizada con el hierro de alta pureza, no mostró diferencias significativas en las estadísticas de tamaños, tal y como se muestra en la Figura 4.7. El tamaño medio se mantuvo de  $34.6 \pm 1.9 \text{ nm}$  muy cercano al obtenido para la síntesis con hierro de alta pureza.

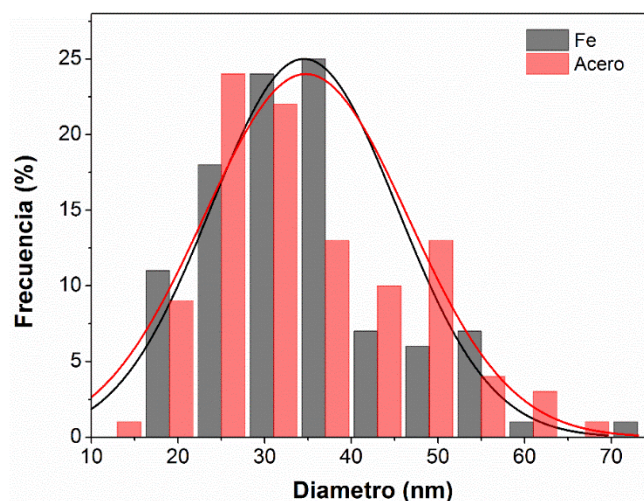


Figura 4.7 Comparación de histogramas para síntesis empleando hierro de distinta pureza.



Los difractogramas para ambas muestras presentan los mismos picos en las mismas posiciones independientemente del tipo de metal que se empleó. No se detectó presencia de fases secundarias que pudieran derivarse de los elementos distintos al hierro contenidos en el acero de bajo carbón, tal y como se muestra en la Figura 4.8.

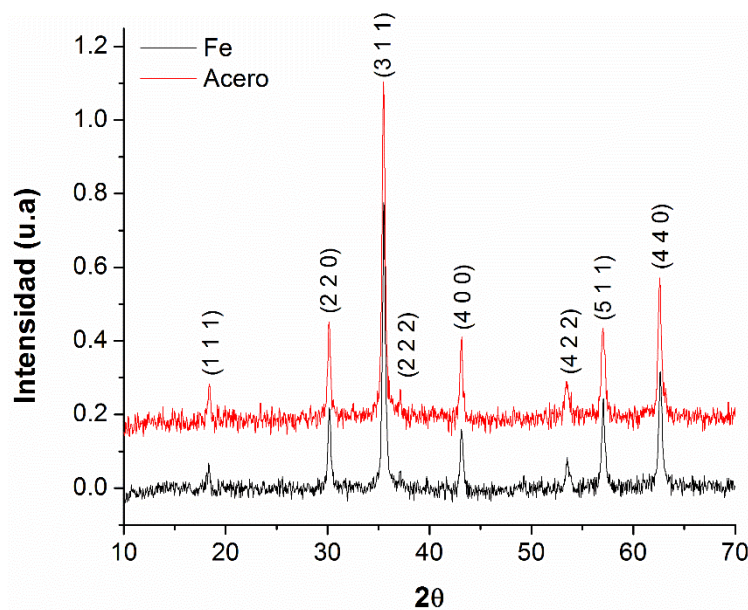


Figura 4.8 Difractogramas obtenidos de muestras sintetizadas empleando hierro de distinta pureza.

Para asegurar que, en la muestra sintetizada con acero de bajo carbón, no exista presencia de trazas de compuestos derivados de las impurezas contenidas en el metal, se realizó un análisis XPS de la muestra, empleando primero un escaneo de baja resolución con un tamaño de paso de 1 eV para determinar los elementos presentes, el cual se muestra en la Figura 4.9. Las únicas regiones identificadas corresponden a los elementos: hierro, oxígeno y carbono, los cuales son de esperar en muestras de óxidos de hierro expuestas a la atmósfera. El análisis de XPS de alta resolución se realizó en las regiones de Fe 2p, O 1s y C 1s con un tamaño de paso de 0.2 eV ya que estos son los picos predominantes en el barrido a baja resolución.

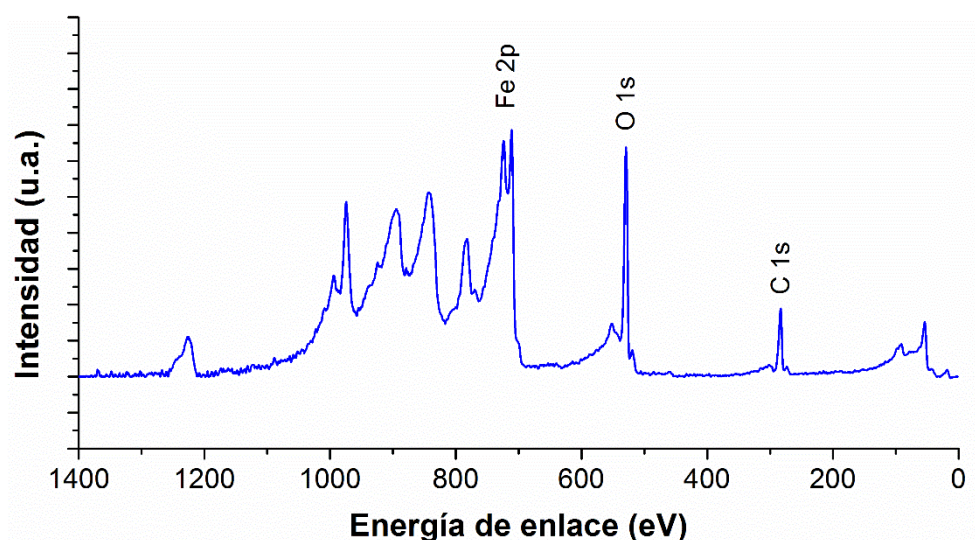


Figura 4.9 Escaneo a baja resolución para la muestra sintetizada empleando acero de bajo carbón.

El análisis de los espectros de alta resolución se realizó mediante el ajuste de diferentes componentes en cada una de las regiones correspondientes a las señales principales de los espectros de baja resolución. La energía de enlace reportada de Fe 2p<sub>3/2</sub> para Fe<sup>2+</sup> es 709.2 eV y para Fe<sup>3+</sup> es de 711.4 eV<sup>7</sup>. La Figura 4.10 muestra el espectro de XPS de alta resolución para la región Fe 2p en la cual el pico correspondiente al Fe 2p<sub>3/2</sub> se encuentra alrededor de 710.7 eV, lo cual indica la presencia de ambos estados de oxidación del hierro y, por lo tanto, la obtención de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Adicionalmente, el satélite que aparece aproximadamente a 718 eV corresponde a un pico característico del Fe<sup>2+</sup> presente en la magnetita<sup>8</sup>.

En la ventana de alta resolución correspondiente a O 1s (Figura 4.10) se ajustaron 4 señales correspondientes a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (529.4 eV),  $\gamma$  - FeOOH (531.2 eV),  $\alpha$  - FeOOH (532.8 eV) y H<sub>2</sub>O ambiental (534.9 eV)<sup>9</sup>. El pico principal corresponde al de la magnetita con contribuciones provenientes de productos de reacción intermedios que no pudieron ser detectados mediante XRD. Los picos ajustados en la ventana de alta resolución de C 1s corresponden a la contaminación

ambiental presente en muestras expuestas al aire y fueron empleados para realizar la corrección de carga en los análisis<sup>8,10-12</sup>.

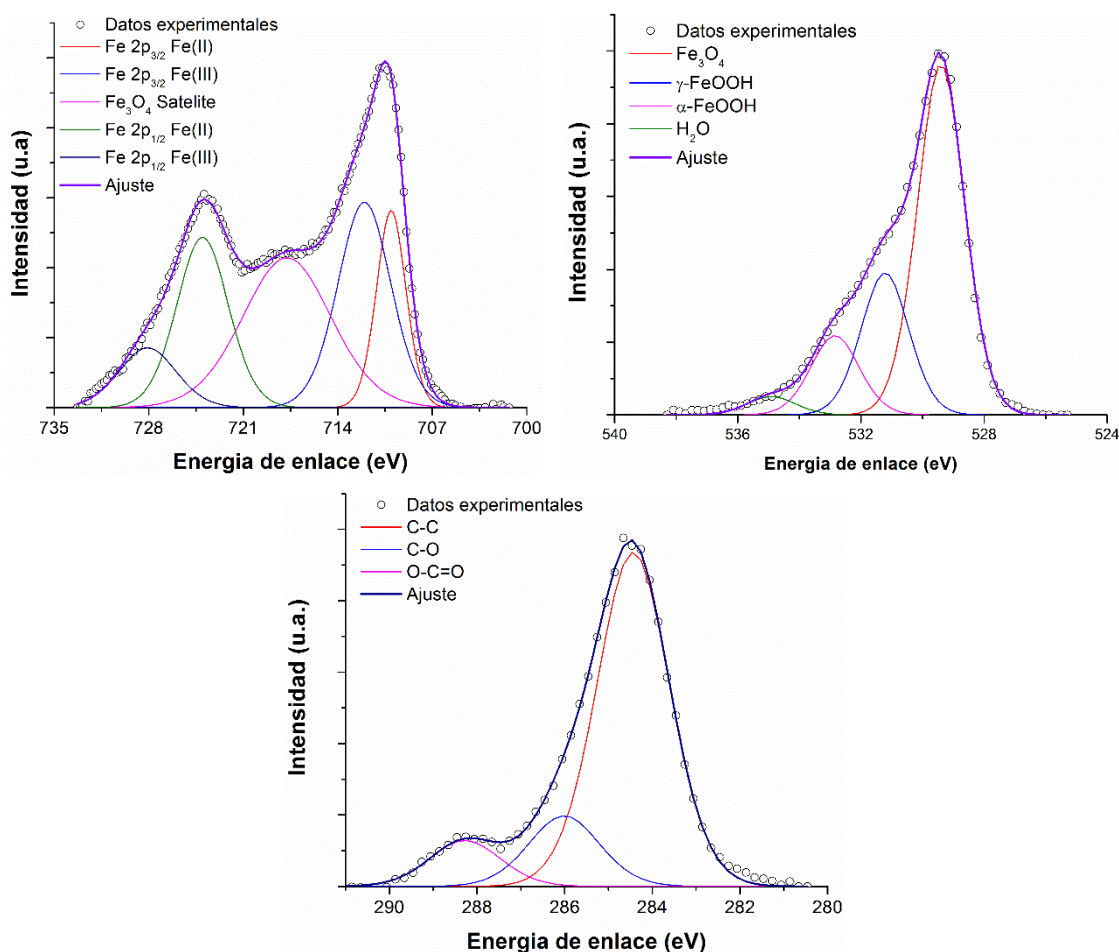


Figura 4.10 Análisis de XPS de alta resolución para la muestra sintetizada con acero de bajo carbono para las regiones: Fe 2p, O 1s y C 1s

Aunque mediante esta técnica se ha detectado la presencia de especies secundarias cuando se usa acero al carbono como material de síntesis, hay que mencionar que la espectroscopia XPS es una técnica superficial y su análisis se limita a espesores menores a 2 nm<sup>13</sup>. Con este nivel de penetración, solo se logra analizar la superficie externa de las nanopartículas, la cual, en contacto con la atmósfera, puede llegar a hidratarse<sup>14</sup>. Sin embargo, la difracción de rayos-X ha demostrado que la cantidad de impurezas es tan baja que no son detectables por

esta técnica y que su influencia en las propiedades de las nanopartículas de magnetita es despreciable. Este hecho avala el uso posterior de acero al carbón como sustituto de hierro de alta pureza en la electrosíntesis de nanopartículas de magnetita.

## 4.2 Efecto de la corriente

Uno de los parámetros más importantes en la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita es la corriente, la cual controla la cantidad de  $Fe^{2+}$  que se suministra al medio de forma directa. En la Figura 4.11 se muestra una serie de micrografías TEM obtenidas para una serie de experimentos que se llevaron a cabo con incrementos graduales de la corriente aplicada.

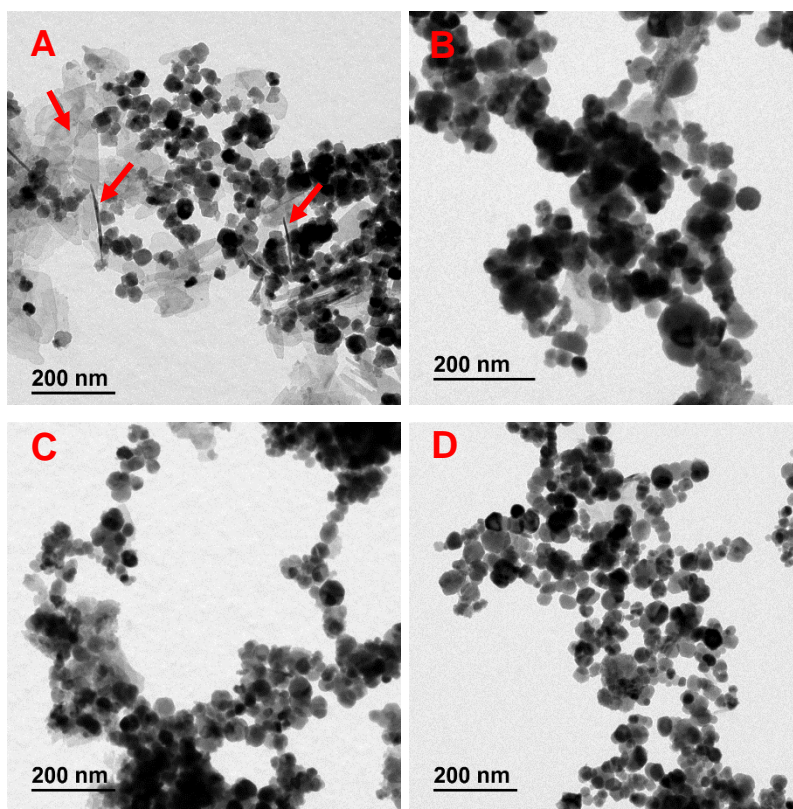


Figura 4.11 Micrografías TEM para síntesis realizadas con una corriente de A) 50 mA, B) 100 mA, C) 150 mA y D) 200 mA.



Como se puede apreciar en la Figura 4.11 A, para una síntesis con una corriente de 50 mA, se observó la presencia de una fase secundaria compuesta de partículas en forma de aguja, cuya composición se discutirá más adelante. Para las síntesis realizadas a corrientes más elevadas que la empleada en la síntesis estándar (100 mA), las partículas mantuvieron su forma cuasiesférica y no se detectó presencia de especies secundarias.

En la Figura 4.12 A se presentan los histogramas de frecuencia obtenidos para las síntesis con variación de corriente, a partir de estos y de los diagramas de caja de la Figura 4.12 B se observa de forma cualitativa que no existe una diferencia significativa entre los valores de tamaño medio para las muestras sintetizadas a diferentes corrientes.

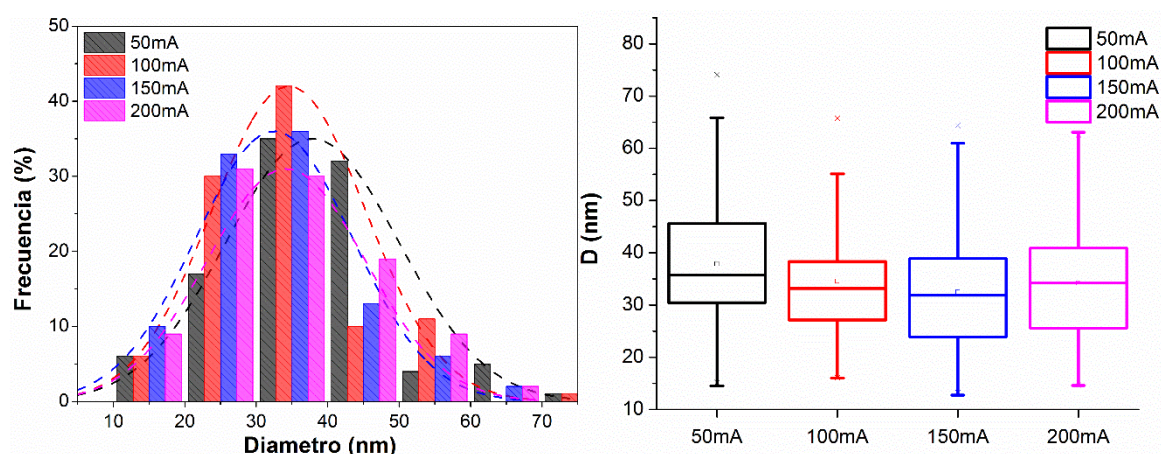


Figura 4.12 A) Histogramas y B) Diagramas de caja para la síntesis con diferentes corrientes.

Los resultados estadísticos de las medidas de tamaños se muestran en la Tabla 4.3, de acuerdo a los cuales, no se observó una tendencia clara en la variación de tamaños en relación con la corriente aplicada, lo cual sugiere que la corriente no influye significativamente en el tamaño de las nanopartículas.

Observaciones similares han sido reportadas para este tipo de síntesis por Cabrera et al. en 2008<sup>2</sup>. Aunque en este trabajo se reporta una distribución de tamaños más estrecha al incrementar la corriente aplicada de 50 a 150 mA, sin embargo, en los resultados que se obtuvieron en esta tesis no se observó un comportamiento similar, ya que tal y como se reporta en la Tabla 4.3, la dispersión de tamaños se mantiene relativamente constante para el intervalo de corriente estudiado.

Tabla 4.3 Parámetros estadísticos obtenidos para la síntesis con variación de corriente.

<b>Corriente (mA)</b>	<b>Diámetro medio (nm)</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Incertidumbre (nm)</b>	<b>Dispersión (%)</b>
50	37.9	12.1	2.0	5.3
100	34.5	10.5	1.8	5.1
150	32.5	10.9	1.8	5.6
200	34.2	11.1	1.8	5.4

Un análisis de prueba de hipótesis para comprobar las diferencias entre los valores de diámetro medio obtenido, nos muestra que con un nivel de significancia de 0.05, las medias de diámetro de las muestras sintetizadas a 150 y 200 mA de corriente, no son significativamente diferentes al de la muestra obtenida con 100 mA. Sin embargo, la prueba de hipótesis para la muestra sintetizada a 50 mA demostró que a un nivel de significancia de 0.05, la media es significativamente diferente que la obtenida para la muestra de 100 mA. Los valores de P y los límites del intervalo de confianza para la hipótesis nula  $\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = 0$  se reportan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos para las pruebas de hipótesis de los diámetros medios de las síntesis con variación de corriente.

$X_1$	$X_2$	Valor P	Intervalo de confianza (95%)	
			Límite inferior	Límite superior
100 mA	50 mA	0.0415	-6.52	-0.13
100 mA	150 mA	0.1847	-0.98	5.07
100 mA	200 mA	0.8205	-2.70	3.40

En la Figura 4.13 se presenta la comparación de los difractogramas obtenidos para las muestras a distintas corrientes. Es posible observar que, para la síntesis a 50 mA, se detectaron picos asociados a la presencia de una fase secundaria, la cual se identificó como lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ). Esta fase presenta los picos principales de difracción para los planos (0 2 0), (1 2 0), (0 3 1) y (2 0 0) en los ángulos  $2\theta$ :  $14.1^\circ$ ,  $27.1^\circ$ ,  $36.4^\circ$  y  $47.0^\circ$  respectivamente, los cuales son identificados con un triángulo invertido en la Figura 4.13.

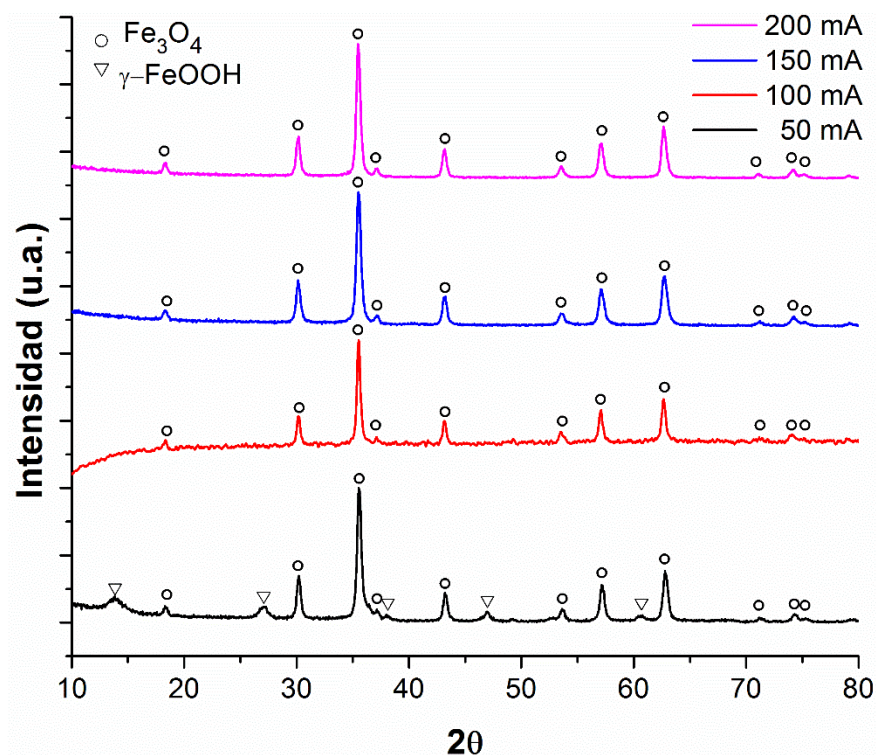


Figura 4.13 Comparación de los difractogramas obtenidos para la síntesis con variaciones de corriente.

La presencia de los picos de difracción correspondientes a  $\gamma - FeOOH$  confirman que las fases secundarias observadas en la Figura 4.11 A corresponden a lepidocrocita.

Para las síntesis a corrientes más elevadas (150 y 200 mA) se observaron los picos en las mismas posiciones que en la síntesis estándar, los cuales corresponden a la fase de la magnetita. De igual manera que en la síntesis estándar, se realizó el refinamiento Rietveld para tratar de ajustar los datos experimentales. Para las síntesis a mayor corriente, solo se ajustó la fase magnetita, sin embargo, para la síntesis con 50 mA se realizó un ajuste de 2 fases considerando la estructura cristalina ortorrómbica-bipiramidal de la lepidocrocita con el grupo espacial Amam. La Figura 4.14 muestra el ajuste realizado para esta



muestra, donde se puede apreciar (de forma cualitativa) que el difractograma experimental se ajusta de forma satisfactoria con las fases propuestas.

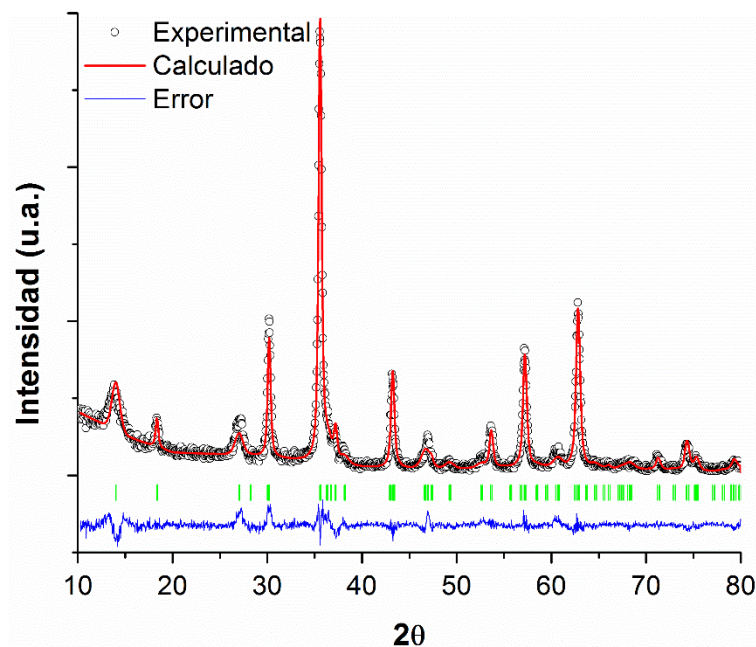


Figura 4.14 Ajuste Rietveld para la muestra sintetizada con 50 mA.

Los valores de los parámetros de bondad de ajuste y los parámetros de celda, se encuentran reportados en la Tabla 4.5. Los valores de ajuste son satisfactorios para este tipo de tratamiento y los parámetros de celda se encuentran dentro de lo reportado en la literatura para  $Fe_3O_4$ <sup>4</sup> y  $\gamma - FeOOH$ <sup>15,16</sup>. Para la síntesis a 50 mA, el análisis Rietveld calculó un 78.38 % de  $Fe_3O_4$  y 21.62 % de  $\gamma - FeOOH$ . Para las demás síntesis, la magnetita fue la única fase ajustada. El tamaño de cristal obtenido, no presenta variaciones importantes y demuestra nuevamente que no existe un efecto significativo de la corriente en la morfología y el tamaño de las nanopartículas.

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld de las síntesis con variación de corriente.

Síntesis (fase)	$R_{Bragg}$	Factor RF	a	b	c	Tamaño de cristal (nm)
50 mA ( $\gamma - FeOOH$ )	9.90	5.74	3.0578	12.6267	3.8685	21.0
50 mA ( $Fe_3O_4$ )	4.29	2.51	8.3650	8.3650	8.3650	29.7
100 mA ( $Fe_3O_4$ )	3.50	2.69	8.3876	8.3876	8.3876	24.2
150 mA ( $Fe_3O_4$ )	3.80	1.95	8.3729	8.3729	8.3729	26.2
200 mA ( $Fe_3O_4$ )	3.94	2.01	8.3798	8.3798	8.3798	29.4

Estos resultados se corroboraron mediante espectroscopia Mössbauer. En la Figura 4.15, se muestran los espectros de las muestras sintetizadas a 50 mA, y a 200 mA. En ambos casos los parámetros hiperfinos permiten confirmar la formación de  $Fe_3O_4$ , pero en el caso de la muestra obtenida a menor intensidad se observa la existencia de un doblete cuadripolar ( $\delta = 0.354$  mm/s y  $\Delta Q = 0.536$  mm/s a RT), que se mantiene a 77K, y que se puede asociar a la presencia de la  $\gamma - FeOOH$ , paramagnética hasta temperaturas inferiores a la del  $N_2(L)$ <sup>5</sup>. Si se asume que la fracción Mössbauer es igual en todas las posiciones de la red, se encuentra que el 20% del Fe se encuentra en forma de lepidocrocita, en muy buen acuerdo con los datos obtenidos del análisis de XRD. También se confirma que en ambos casos el  $Fe_3O_4$  obtenido presenta un tamaño ligeramente superior al obtenido mediante la síntesis estándar (100mA), ya que no se observa a RT la presencia del doblete correspondiente a partículas de magnetita < 10 nm.

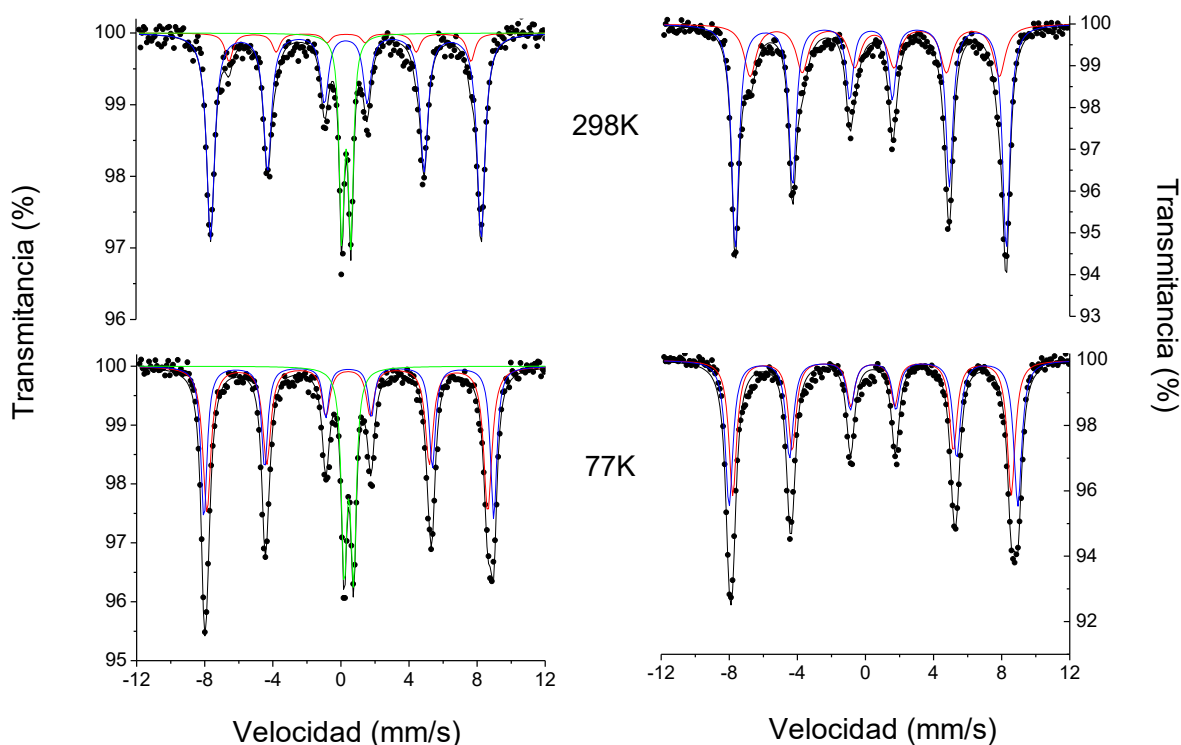


Figura 4.15 Espectros Mössbauer de las muestras sintetizadas a 50mA (izquierda) y 100mA (derecha)

En la Figura 4.16 se muestra el comportamiento magnético de las muestras sintetizadas con diferentes valores de corriente. Para la muestra obtenida con 50 mA podemos observar una disminución en la magnetización de saturación (59.6 emu/g), lo cual se debe a la presencia de una fase paramagnética como la lepidocrocita<sup>15,17</sup>, la existencia de esta fase se observó en las micrografías TEM y fue confirmada mediante XRD. La remanencia magnética también se vio afectada, disminuyendo de 8.0 a 5.2 emu/g debido a la presencia de la fase paramagnética. Considerando que la muestra sintetizada con 50 mA, contiene un 21.62 % de  $\gamma$  -  $FeOOH$  (como se observó por XRD), los valores de saturación y remanencia reales para las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  se obtienen al considerar que la muestra se compone en un 78.38 % de  $Fe_3O_4$ , de esta manera la saturación magnética de las nanopartículas sería de 76.0 emu/g y la remanencia de 6.7 emu/g, valores que se encuentran cercanos a los obtenidos para la síntesis estándar. Para las síntesis a

100 y 200 mA, la magnetización de saturación tiene valores de 77.7 y 86.1 emu/g respectivamente y de igual manera se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura<sup>2,3</sup>. Una recopilación de los resultados obtenidos de las curvas magnéticas se presenta en la Tabla 4.6.

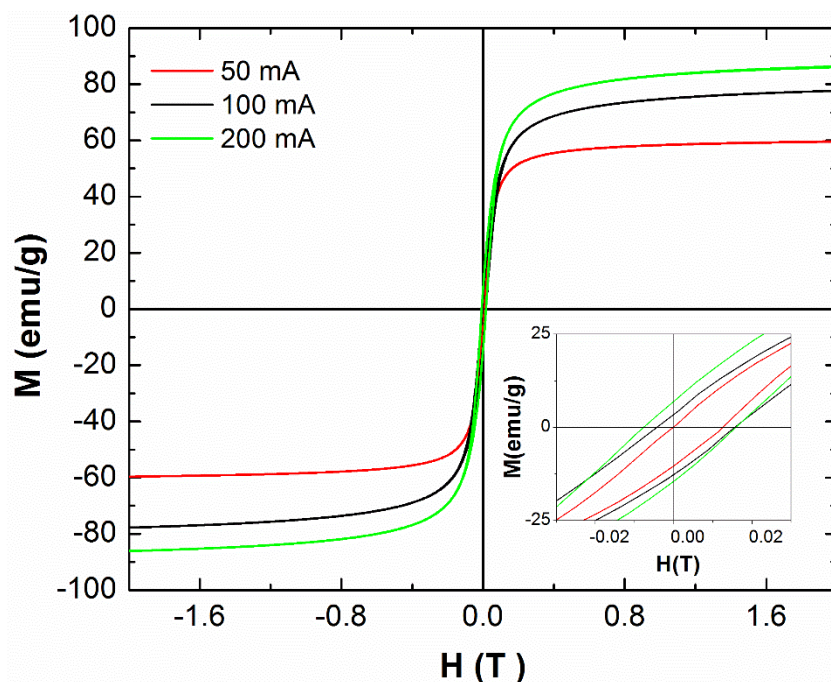


Figura 4.16 Comparación de curvas de magnetización obtenidas para experimentos con variación de corriente.

Tabla 4.6 Resultados del efecto de la corriente en el comportamiento magnético de las nanopartículas.

Corriente (mA)	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$
50 ( $Fe_3O_4 + \gamma - FeOOH$ )	59.6	63.3	5.2	0.09
50 ( $Fe_3O_4$ )	76.0	63.3	6.7	0.09
100	77.7	101.4	8.0	0.10
200	86.1	118	10.7	0.13

Las nanopartículas presentan un comportamiento ferrimagnético, para conseguir que este comportamiento se vuelva superparamagnético, se necesita disminuir el tamaño por debajo de un tamaño límite dependiente del material, en el caso de la magnetita, este valor está en torno a 10 nm<sup>14,18</sup>. El tamaño óptimo de los materiales sintetizados dependerá de la aplicación o uso que se quiera hacer de los mismos, por ejemplo: para aplicaciones como agentes de contraste en estudios de resonancia magnética, se busca nanopartículas que presenten un comportamiento superparamagnético<sup>19-21</sup>, sin embargo en tratamientos experimentales de cáncer con hipertermia, materiales con un comportamiento ferrimagnético ofrecen mejores mecanismos de calentamiento de tejido, alcanzando mayores temperaturas en menos tiempo<sup>22-25</sup>.

### 4.3 Efecto de la temperatura

Otro de los parámetros de síntesis que debe ser analizado es la temperatura. Este parámetro es fundamental en la cinética de reacción ya que varía la constante de velocidad de los procesos y por lo tanto la velocidad de los mismos. Por ejemplo, en metodologías de síntesis como la coprecipitación, se ha reportado que tiene un efecto determinante en la morfología<sup>26,27</sup>, especialmente en el tamaño medio, debido a la naturaleza de la cinética del crecimiento de las nanopartículas<sup>28,29</sup>.

En la Figura 4.17 A se puede observar los histogramas de frecuencia para el diámetro de partícula medido obtenido de las micrografías TEM. Se puede apreciar de forma cualitativa que la dispersión de tamaños aumenta con el incremento de la temperatura. Un aumento del diámetro medio de las nanopartículas cuando aumenta la temperatura de síntesis también se puede observar en los diagramas de caja de la Figura 4.17 B.

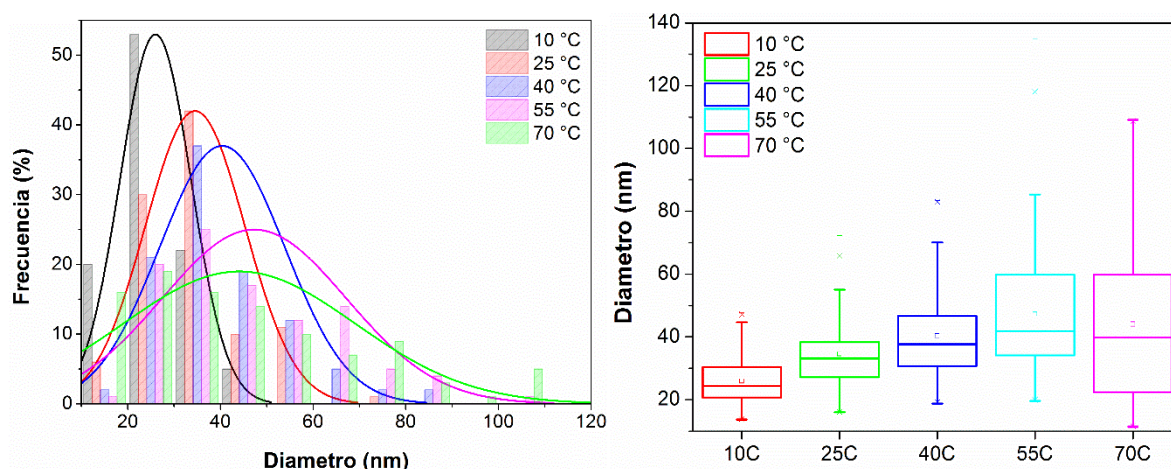


Figura 4.17 Comparación de A) Histogramas de frecuencia y B) Diagramas de caja para síntesis realizadas a diferentes temperaturas.

Esta dependencia del tamaño de partícula con la temperatura sugiere que el mecanismo de crecimiento está controlado por procesos cinéticos, los cuales, se ven favorecidos por el incremento de energía en el sistema. Este tipo de crecimiento se produce en dos fases: nucleación y crecimiento. Si la temperatura es baja, se producirá la formación preferente de una gran cantidad de núcleos, cuyo crecimiento se ve limitado por la baja temperatura del medio, con lo que se observan menores dispersiones y tamaños. Cuando se aumenta la temperatura, los núcleos generados crecen debido a la elevada energía cinética de las moléculas en disolución, aumentando el tamaño de los núcleos. Por lo general, la velocidad máxima de crecimiento se obtiene a temperaturas mayores que la nucleación como se esquematiza en la Figura 4.18. Sin embargo, si la fase de nucleación no está separada de la fase de crecimiento, el incremento de la temperatura puede ocasionar una mayor polidispersidad.

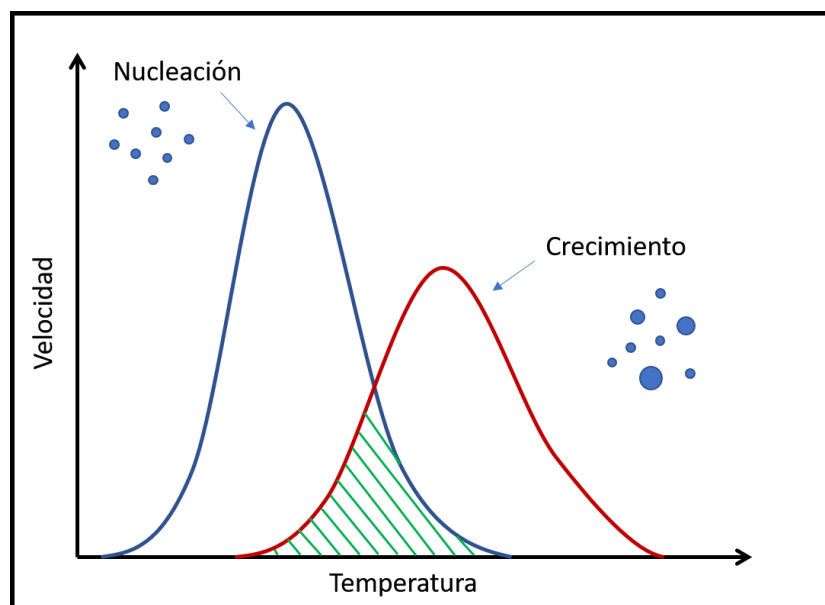


Figura 4.18 Diagrama esquemático del efecto de la temperatura en la velocidad de nucleación y crecimiento.

En la Tabla 4.7 se reportan los valores de los parámetros estadísticos obtenidos para las síntesis a diferentes temperaturas donde podemos observar que el valor de diámetro medio y el porcentaje de dispersión aumentan en función de la temperatura.

Tabla 4.7 Parámetros estadísticos obtenidos para la síntesis con variación de temperatura.

Temperatura (°C)	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar (nm)	Incertidumbre (nm)	Dispersión (%)
10	26.0	7.7	1.3	4.9
25	34.5	10.8	1.8	5.2
40	40.4	13.5	2.3	5.6
55	47.3	19.9	3.3	7.0
70	44.1	25.0	4.2	9.4



Cabe señalar que, aunque existen diversas aplicaciones para nanopartículas con tamaños más grandes ( $>40$  nm), como liberación de fármacos e incluso hipertermia<sup>18,30</sup>, lo que no es recomendable son valores elevados de dispersión de tamaño, ya que su comportamiento no podría ser explicado en términos de tamaño único. La polidispersidad genera propiedades no deseadas y la imposibilidad de la utilización de estos materiales, debido a que ocasiona que el material sintetizado se comporte de forma diferente a la esperada<sup>18,31–33</sup>.

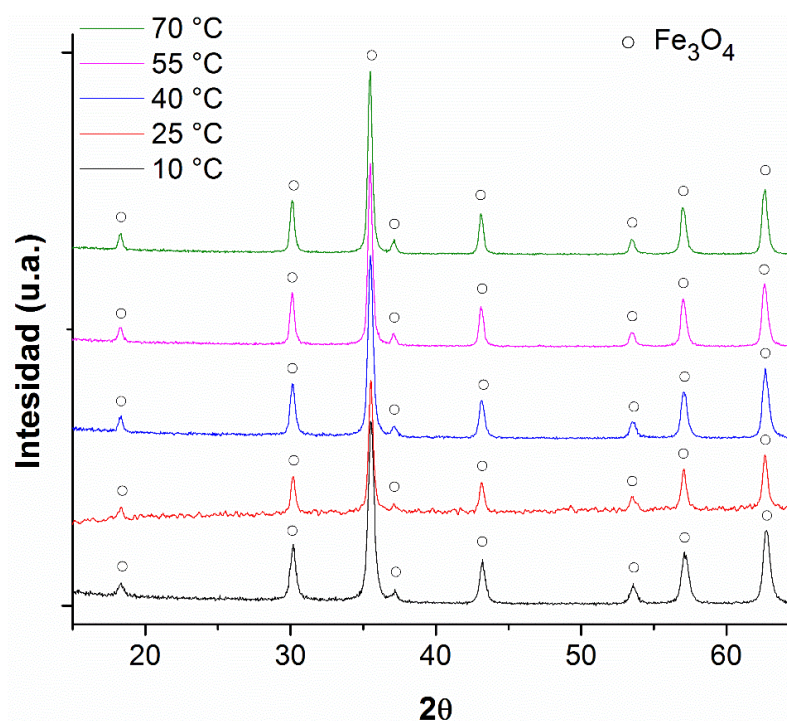


Figura 4.19 Comparación de difractogramas obtenidos para síntesis realizadas a diferentes temperaturas.

Tal y como se observó en las micrografías, el cambio de la temperatura de síntesis tiene un efecto claro en la morfología de las partículas, sin embargo, de acuerdo a la Figura 4.19, la variación de la temperatura de síntesis no parece afectar la forma de los difractogramas ni generar la presencia de fases secundarias diferentes a la magnetita.



Los parámetros de celda presentan valores muy cercanos entre ellos y a los reportados en la literatura, sin embargo, el tamaño de cristal calculado confirma el comportamiento observado en las estadísticas obtenidas de las micrografías TEM, en los que se observa un claro incremento del tamaño con un aumento de la temperatura de síntesis. Nuevamente los valores de los parámetros de bondad de ajuste son satisfactorios para este tipo de análisis.

Tabla 4.8 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld de las síntesis con variación de temperatura.

Síntesis	$R_{Bragg}$	Factor RF	a	b	c	Tamaño de cristal (nm)
10 °C	4.11	2.49	8.3717	8.3717	8.3717	20.9
25 °C	3.50	2.69	8.3876	8.3876	8.3876	24.2
40 °C	3.89	1.97	8.3785	8.3785	8.3785	32.2
55 °C	3.64	1.83	8.3853	8.3853	8.3853	31.1
70 °C	3.89	1.50	8.3802	8.3802	8.3802	47.2

De acuerdo a las curvas de magnetización que se presentan en la Figura 4.20, el comportamiento magnético de las nanopartículas no se ve afectado por la temperatura de síntesis. Los valores de los parámetros magnéticos se encuentran reportados en la Tabla 4.9, de los cuales se observa que la saturación magnética permanece constante para las 3 temperaturas de síntesis estudiadas, sin embargo, los valores de coercitividad y remanencia aumentan ligeramente en función de la temperatura.

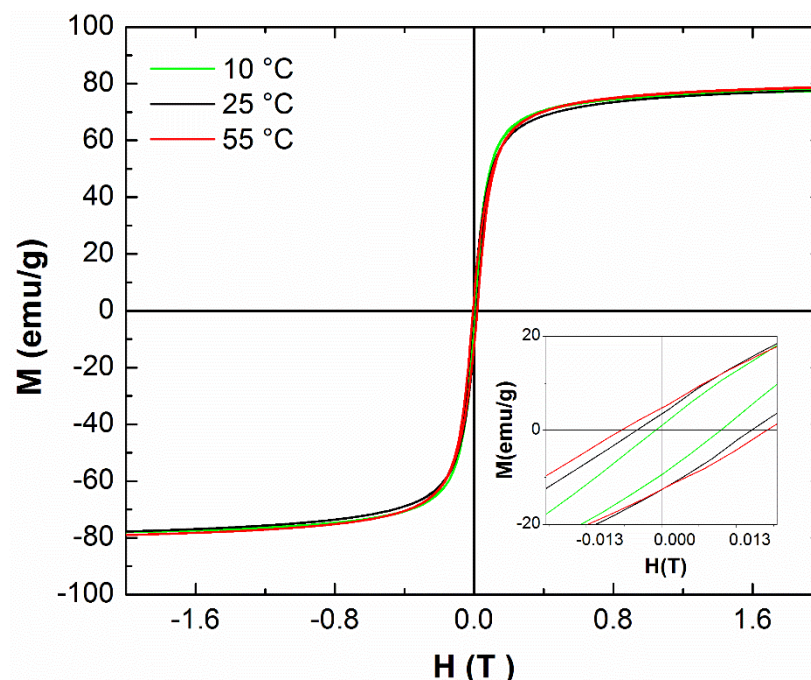


Figura 4.20 Comparación de curvas de magnetización ( $T=300$  K) para síntesis a diferentes temperaturas.

El efecto del tamaño de partícula en la coercitividad y remanencia magnética ha sido ampliamente reportado en la literatura<sup>2,34–36</sup> y se debe a que efectos superficiales cobran una mayor importancia a medida que el tamaño de partícula disminuye y el área superficial total aumenta.

Tabla 4.9 Resultados del efecto de la temperatura en el comportamiento magnético de las nanopartículas.

Temperatura (°C)	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$
10	77.4	56.4	5.2	0.07
25	77.7	101.4	8.0	0.10
55	78.8	126.1	8.7	0.11

#### 4.4 Tiempo de síntesis

La Figura 4.21 muestra las micrografías obtenidas para materiales sintetizados con un incremento de tiempo de síntesis manteniendo la corriente fija (100 mA), se puede observar que la forma de las partículas se mantiene cuasiesférica. Adicionalmente, no se detectó presencia de fases secundarias a diferencia de las síntesis a bajas corrientes.

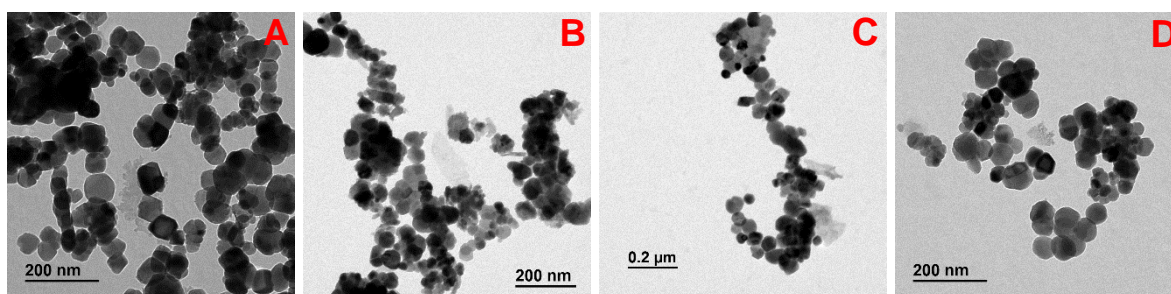


Figura 4.21 Micrografías TEM obtenidas para: A) 45, B) 60, C) 75 y D) 90 minutos de electrosíntesis.

Los resultados del análisis estadístico mostraron un claro incremento en el tamaño medio de partícula, el cual aumento de  $34.5 \pm 2.0 \text{ nm}$  para la síntesis estándar con 30 minutos hasta un valor máximo de  $52.5 \pm 2.2 \text{ nm}$  para la síntesis con 90 minutos.

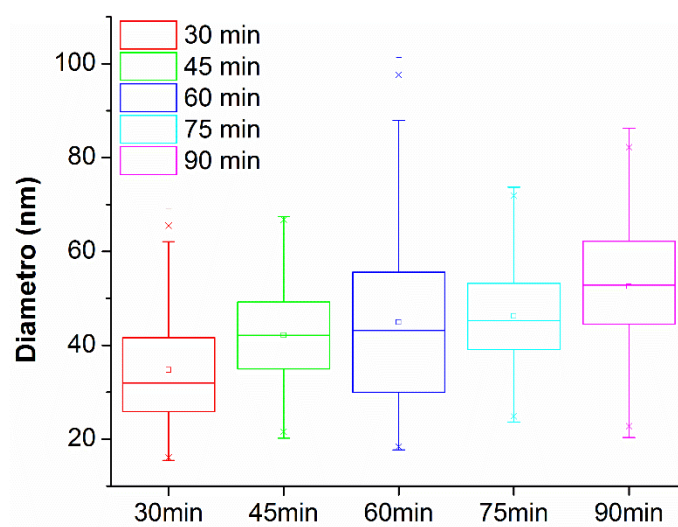


Figura 4.22 Diagramas de caja para las síntesis con variación de tiempo.

De acuerdo a los resultados estadísticos reportados en la Tabla 4.10, la dispersión de tamaños se mantuvo relativamente constante y en algunos casos se observó una ligera disminución (45, 75 y 90 minutos), lo cual sugiere que el aumento del tiempo de síntesis produce mejores resultados que un aumento de la temperatura para lograr el incremento del tamaño de nanopartícula.

Tabla 4.10 Parámetros estadísticos obtenidos para la síntesis con variación de tiempo.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Diámetro medio (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>	<b>Incertidumbre (nm)</b>	<b>Dispersión (%)</b>
30	34.5	10.8	1.8	5.2
45	42.1	10.6	1.8	4.2
60	44.9	17.3	2.9	6.4
75	46.2	11.0	1.8	4.0
90	52.5	13.3	2.2	4.2

El análisis de difracción de rayos-X no reveló la presencia de fases adicionales a la magnetita (Figura 4.24), el resultado de los refinamientos Rietveld se muestra en la Tabla 4.11, donde se puede observar que las constantes de ajuste tienen valores satisfactorios y que el valor de parámetro de celda se encuentra cercano a lo reportado en la literatura. El tamaño de cristal confirma el efecto del incremento de tamaño observado en las estadísticas de las micrografías TEM.

Tabla 4.11 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld de las síntesis con variación de temperatura.

Síntesis	$R_{Bragg}$	Factor RF	a	b	c	Tamaño de cristal (nm)
30 min	3.50	2.69	8.3876	8.3876	8.3876	24.2
60 min	5.57	4.31	8.3922	8.3922	8.3922	28.0
90 min	2.58	2.46	8.3957	8.3957	8.3957	29.5

El proceso por el cual incrementa el tamaño de las nanopartículas con el aumento del tiempo de síntesis, probablemente se deba al bien conocido mecanismo de maduración de Ostwald, el cual describe como las partículas grandes crecen a expensas de partículas más pequeñas, debido a que las partículas grandes se encuentran favorecidas energéticamente, a diferencia de las pequeñas las cuales sufren un proceso de disolución y a partir de los productos formados, las partículas grandes pueden seguir incrementando su tamaño<sup>37-40</sup>. Este proceso se esquematiza en la Figura 4.23.

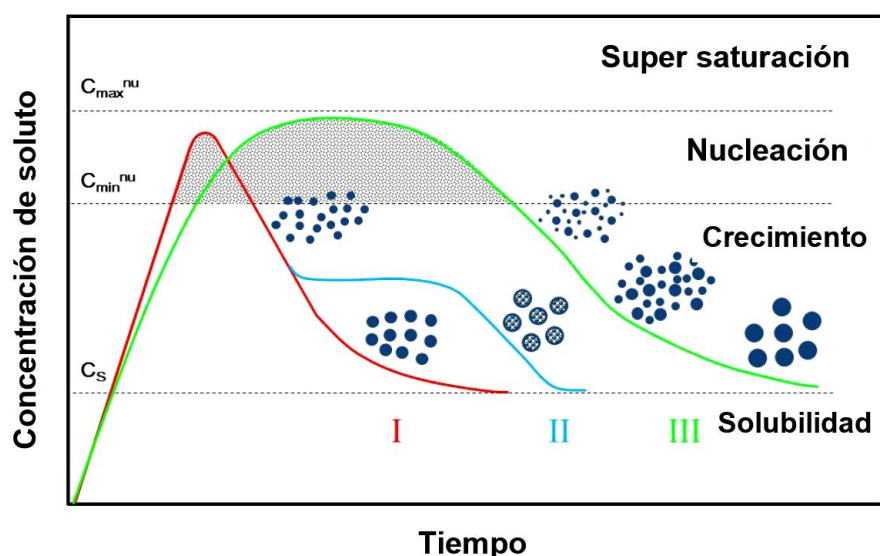


Figura 4.23 Efecto del tiempo en las fases de nucleación y crecimiento de las nanopartículas.

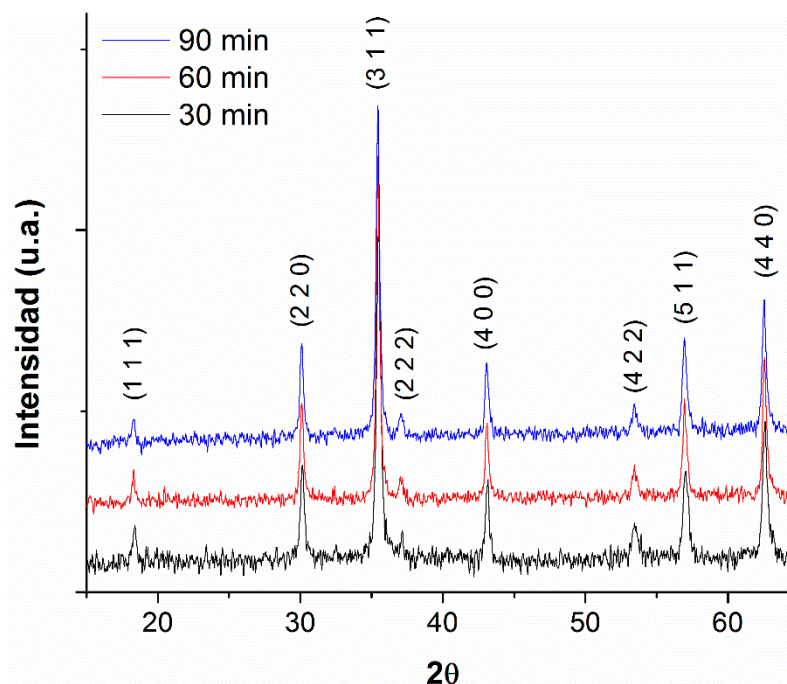


Figura 4.24 Comparación de difractogramas con variación del tiempo de síntesis.

El comportamiento magnético de las nanopartículas no se vio afectado de forma importante con el tiempo de síntesis, en la Figura 4.25 se muestra la comparación de las curvas obtenidas para la síntesis estándar y la realizada con 90 minutos. El valor de saturación magnética (79.7 emu/g), coercitividad (109.8 Oe) y remanencia magnética (8.6 emu/g) se mantuvieron relativamente constantes en comparación con la síntesis estándar.



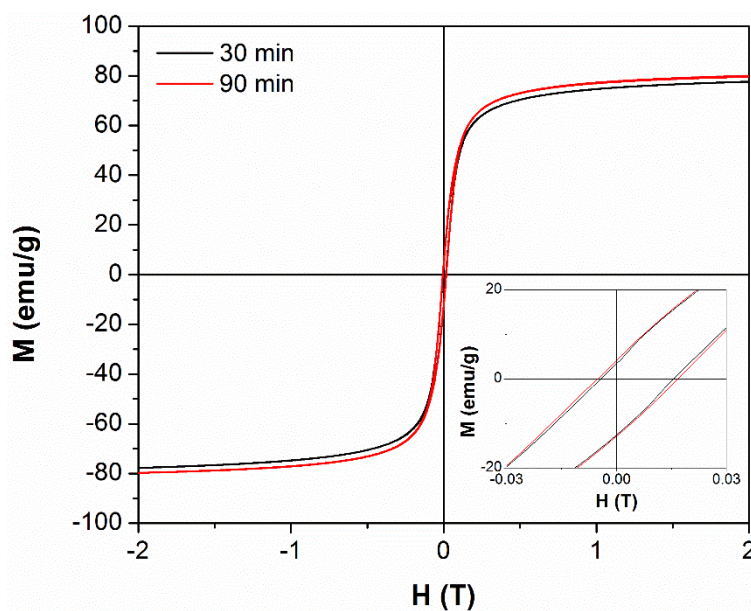


Figura 4.25 Comparación de curvas de magnetización para síntesis a diferentes tiempos.

Debido al aumento del tamaño de las nanopartículas, se esperaría que la saturación de magnetización aumentara, sin embargo, considerando que el tamaño de partícula se encuentra por encima del límite de monodominio para ambas muestras, el tamaño de partícula tiene una menor influencia en la saturación magnética, un comportamiento similar se observa en las muestras obtenidas a diferentes temperaturas.

#### 4.6 Incremento del tamaño de síntesis

Se analizó el incremento del tamaño de síntesis para probar la posibilidad de obtener una cantidad mayor de material sin comprometer las propiedades de las nanopartículas. Cabe recordar que, para esta serie de experimentos, las condiciones de síntesis se escalaron para mantenerlas en la misma relación que en la síntesis estándar, tal y como se describió en el Capítulo II. En la Figura 4.26

se muestra la comparación de los histogramas de frecuencia y los diagramas de caja obtenidos para las síntesis de diferentes tamaños. Del análisis de resultados no se observa cambio significativo en los tamaños medios ni en la dispersión de tamaños de las partículas.

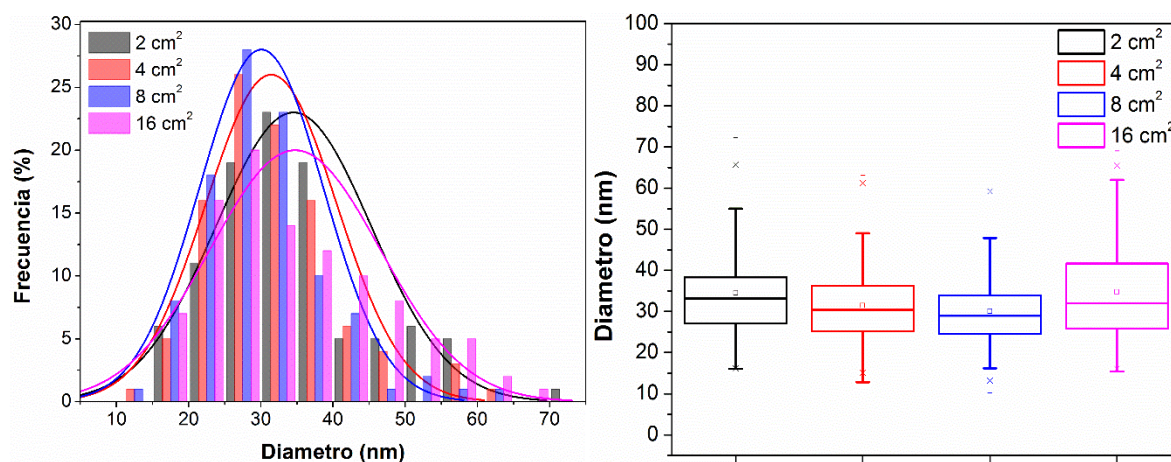


Figura 4.26 Comparación de histogramas y diagramas de caja para el incremento del tamaño de síntesis.

Los parámetros estadísticos obtenidos para esta serie de experimentos se encuentran reportados en la Tabla 4.12, los cuales muestran valores similares de diámetro medio para todos los tamaños de síntesis estudiados. La dispersión de tamaños también presenta valores cercanos para síntesis de mayor tamaño en comparación con la síntesis estándar, manteniéndose con un valor aproximado de 5%. Un análisis de prueba de hipótesis con un nivel de significancia de 0.05 para la hipótesis nula de igualdad de medias demostró que no existe diferencia significativa entre las medias, lo cual corrobora que las nanopartículas poseen la misma distribución de tamaños y diámetro medio.



Tabla 4.12 Parámetros estadísticos obtenidos para las síntesis con incremento de tamaño.

Tamaño de síntesis (cm <sup>2</sup> )	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar (nm)	Incertidumbre (nm)	Dispersión (%)
2	34.5	10.8	1.8	5.2
4	31.4	9.1	1.5	4.8
6	30.1	8.6	1.4	4.8
8	34.8	11.8	2.0	5.6

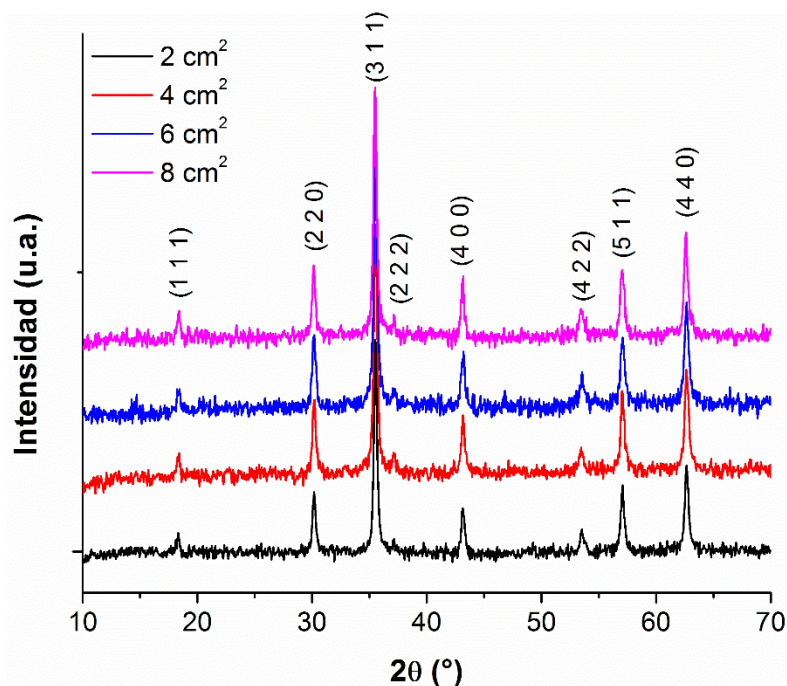


Figura 4.27 Difractogramas obtenidos para síntesis de diferentes tamaños.

La estructura cristalina se confirmó mediante difracción de rayos-X y como se puede observar en la Figura 4.27, no se detectaron variaciones significativas en los difractogramas, tampoco existe presencia de especies secundarias adicionales a la magnetita. Los parámetros de celda y tamaños de cristal calculados a partir del refinamiento Rietveld no revelan cambios o tendencias significativas y las constantes de ajuste se encuentran dentro de los valores aceptables para este tipo

de ajuste. Un resumen del ajuste se presenta en la Tabla 4.13. Tampoco se observaron diferencias significativas en los parámetros Mössbauer.

Tabla 4.13 Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para el incremento del tamaño de síntesis.

Síntesis	$R_{Bragg}$	Factor RF	a	b	c	Tamaño de cristal (nm)
2 cm <sup>2</sup>	3.50	2.69	8.3876	8.3876	8.3876	24.2
4 cm <sup>2</sup>	2.63	2.23	8.3881	8.3881	8.3881	21.8
6 cm <sup>2</sup>	4.18	3.37	8.3887	8.3887	8.3887	23.3
16 cm <sup>2</sup>	6.03	5.48	8.3943	8.3943	8.3943	24.7

De acuerdo a los resultados obtenidos de las curvas de magnetización reportadas en la Figura 4.28, los valores de saturación magnética (73.48 emu/g), coercitividad (112.11 Oe) y remanencia magnética (7.67 emu/g) resultan muy cercanos para la síntesis de mayor tamaño en comparación con la metodología estándar.

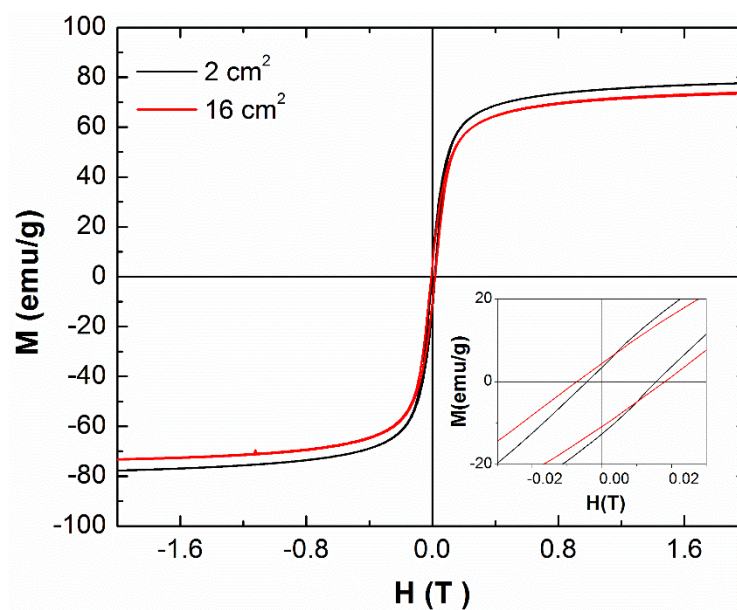


Figura 4.28 Curvas de magnetización para diferentes tamaños de síntesis.

La Figura 4.29 muestra las cantidades de magnetita obtenidas en función del tamaño de síntesis. Como era de esperar, la cantidad aumenta en función del tamaño. El aumento en la cantidad de material obtenido es lineal, lo que indica que el escalamiento se está llevando a cabo de manera proporcional y sin desviaciones a las condiciones de síntesis estándar. Adicionalmente, no se producen especies secundarias en proporción diferente al esquema de síntesis estándar. El incremento máximo de la masa obtenida fue del 986.9 %, lo cual equivale a casi 10 veces más material.

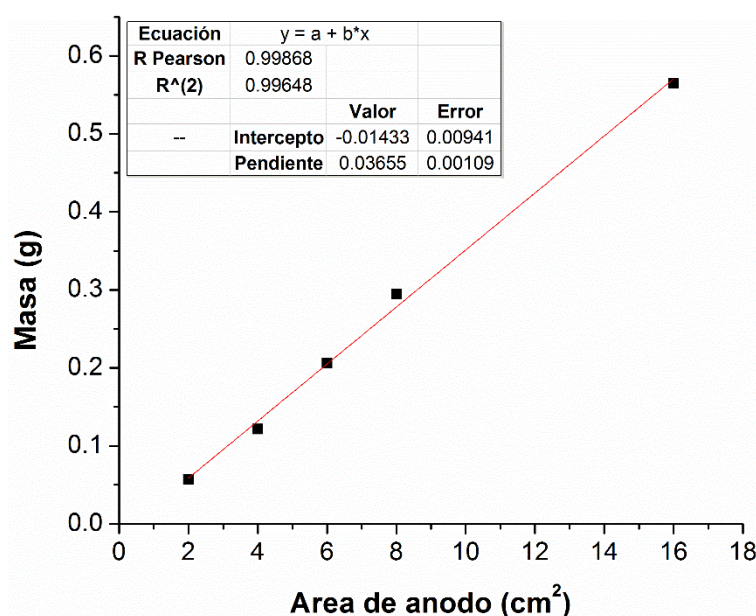


Figura 4.29 Gráfico de masa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenida en función del tamaño de ánodo.

Con base a los resultados obtenidos para el incremento del tamaño de síntesis, se puede decir que se ha logrado incrementar la cantidad obtenida sin alterar la morfología ni las propiedades estructurales de las nanopartículas. Lo cual demuestra la versatilidad de la técnica electroquímica como alternativa para la obtención de magnetita a escala nanométrica.

## Conclusiones.

En este capítulo se estudió el efecto de diferentes parámetros de síntesis como: Material de síntesis, temperatura, corriente, tiempo y tamaño de síntesis, algunas de las observaciones más importantes se resumen a continuación:

- El cambio de Fe de alta pureza por acero de bajo carbón como material de síntesis no produjo diferencias apreciables en los tamaños de partícula, presencia de fases secundarias o estructura cristalina confirmado por TEM, XRD y XPS.
- Una disminución en la corriente aplicada al medio de reacción (50 mA), generó la aparición de una fase secundaria en forma de agujas en las micrografías TEM. El análisis XRD y espectroscopia Mössbauer confirmó que la fase secundaria está compuesta principalmente de lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ), la cual genera una disminución en la saturación magnética de las muestras.
- Para corrientes de síntesis mayores de 100 mA, no se detectó diferencias en los tamaños medios de partícula ni en la estructura cristalina de las muestras.
- La temperatura demostró tener una relación directa con el tamaño de partícula, incrementando desde 26 nm para 10° hasta 44 nm para 70 °C. Sin embargo, la dispersión de tamaños también incrementó, lo cual no es deseable para este tipo de materiales.
- El incremento en el tiempo de síntesis demostró ser una mejor alternativa para el incremento del tamaño de partícula. Para 30 min las partículas sintetizadas fueron de 34.5 nm y para 90 min de 52.5 nm sin aumento en la dispersión de tamaños presentando incluso una ligera disminución.

- Empleando un incremento en el tamaño de la síntesis, se logró obtener un aumento en la producción de casi 10 veces en comparación con la síntesis estándar, sin comprometer la morfología, estructura cristalina o propiedades magnéticas de las nanopartículas, lo cual indica que se logró un escalamiento exitoso de la síntesis estándar.

## Referencias.

1. H. E. Swanson , H.F. McMurdie, M.C. Morris, and E. H. E. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. **25**, 31 (1967).
2. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M. P. & Herrasti, P. Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim. Acta* **53**, 3436–3441 (2008).
3. Mazario, E. *et al.* One-pot electrochemical synthesis of polydopamine coated magnetite nanoparticles. *RSC Adv.* **4**, 48353–48361 (2014).
4. Cervellino, A., Frison, R., Cernuto, G., Guagliardi, A. & Masciocchi, N. Lattice parameters and site occupancy factors of magnetite–maghemite core–shell nanoparticles. A critical study. *J. Appl. Crystallogr.* **47**, 1755–1761 (2014).
5. Greenwood, N. N. & Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. (Chapman and Hall Ltd., 1971).
6. B D Cullity. *Introduction to magnetic materials*. (Addison-Wesley Pub. Co., 1972).
7. Li, P., Jiang, E. Y. & Bai, H. L. Fabrication of ultrathin epitaxial  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by reactive sputtering. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 75003 (2011).
8. Márquez, F. *et al.* Synthesis and Characterization of Monodisperse Magnetite Hollow Microspheres. *Soft Nanosci. Lett.* **1**, 25–32 (2011).
9. Zabarskas, V., Tamulevicius, S., Prosycevas, I. & Puiso, J. Analysis of Fe 3 O 4 protective coatings thermally grown on color picture TV tube structural steel components. *Mater Sci-Medzg* **10**, 147–151 (2004).
10. Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C. & McIntyre, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1564–1574 (2004).
11. Gerónimo-López, C., Vazquez-Arenas, J., Picquart, M. & González, I. The energetic conditions determining the active dissolution of carbon steel during electrocoagulation in sulfate media. *Electrochim. Acta* **136**, 146–156 (2014).
12. Wang, L. *et al.* Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 21593–21601 (2005).

13. Alford, T., Feldman, L. & Mayer, J. Fundamentals of nanoscale film analysis. (2007).
14. Lu, A. A. H. A., Salabas, E. L., Schüth, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 1222–1244 (2007).
15. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
16. Pineau, S., Sabot, R., Quillet, L., Jeannin, M. & Caplat, C. Formation of the Fe (II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corrosion* (2008).
17. Hirt, A. M., Lanci, L., Dobson, J., Weidler, P. & Gehring, A. U. Low-temperature magnetic properties of lepidocrocite. *J. Geophys. Res.* **107**, doi:10.1029/2001JB000242 (2002).
18. Ramimoghadam, D., Bagheri, S. & Hamid, S. B. A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 207–229 (2014).
19. Chouly, C., Pouliquen, D., Lucet, I., Jeune, J. J. & Jallet, P. Development of superparamagnetic nanoparticles for MRI: effect of particle size, charge and surface nature on biodistribution. *J. Microencapsul.* **13**, 245–255 (1996).
20. Tiefenauer, L. X., Tschirky, A., Kühne, G. & Andres, R. Y. In vivo evaluation of magnetite nanoparticles for use as a tumour contrast agent in MRI.pdf. *Magn. Reson. Imaging* **14**, 391–402 (1996).
21. Kim, E., Lee, H., Kwak, B. & Kim, B. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 328–330 (2005).
22. Hergt, R., Dutz, S., Michael, R. & Röder, M. Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008).
23. Mazario, E. *et al.* Magnetic hyperthermia properties of electrosynthesized



- cobalt ferrite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11405–11411 (2013).
24. Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Fähling, H. & Roland Felix. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413–419 (1999).
  25. Hergt, R. & Dutz, S. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, (2006).
  26. Petcharoen, K. & Sirivat, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **177**, 421–427 (2012).
  27. Gnanaprakash, G. *et al.* Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **103**, 168–175 (2007).
  28. Baumgartner, J. *et al.* Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **12**, 310–314 (2013).
  29. Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W. & Kim, J. D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6069–6076 (2012).
  30. Salazar, J. S. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in 10 - 40 nm Range : Composition in Terms of Magnetite / Maghemite Ratio and Effect on the Magnetic Properties. *Chem. Mater.* **23**, 1379–1386 (2011).
  31. Mohapatra, M. & Anand, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides – a review. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2**, 127–146 (2010).
  32. Indira, T. K. & Lakshmi, P. K. Magnetic nanoparticles: A review. *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.* **3**, 1035–1042 (2010).
  33. Sun, C., Lee, J. & Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1252–1265 (2008).
  34. Xu, J. *et al.* Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 307–311 (2007).



35. Lee, B. Y. *et al.* Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 503–509 (2005).
36. Kodama, R. H., Makhlof, S. A. & Berkowitz, A. E. Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393–1396 (1997).
37. Johnson, N. J. J., Korinek, A., Dong, C. & van Veggel, F. C. J. M. Self-Focusing by Ostwald Ripening: A Strategy for Layer-by-Layer Epitaxial Growth on Upconverting Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11068–11071 (2012).
38. Barker, A. J., Cage, B., Russek, S. & Stoldt, C. R. Ripening during magnetite nanoparticle synthesis: Resulting interfacial defects and magnetic properties. *J. Appl. Phys.* **98**, 63528 (2005).
39. Landfester, K. & Ramirez, L. P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S1345–S1361 (2003).
40. Jia, B. & Gao, L. Growth of Well-Defined Cubic Hematite Single Crystals: Oriented Aggregation and Ostwald Ripening. *Cryst. Growth Des.* **8**, 1372–1376 (2008).



# CAPÍTULO V

## MECANISMO DE FORMACIÓN



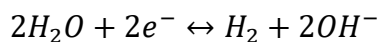
## Capítulo V. Mecanismo de formación

En esta sección se describen los resultados obtenidos para los experimentos realizados con el propósito de aportar información que pueda ayudar a esclarecer el mecanismo de formación de las nanopartículas mediante la síntesis electroquímica. Como se discutió en el Capítulo I, diversos mecanismos se han propuesto en la literatura, sin embargo, no existe un consenso sobre la ruta de formación. Los experimentos realizados en esta tesis ponen a prueba algunos de los procesos propuestos o hipótesis planteadas por otros autores para determinar su viabilidad en la síntesis electroquímica.

### 5.1 Evolución del pH en función del tiempo.

Tal y como se ha reportado en la literatura<sup>1-5</sup>, la producción electroquímica de magnetita está fuertemente influenciada por el valor de pH en el medio electrolítico, debido a que las especie precursoras para la formación de magnetita son compuestos hidroxilados de hierro cuya formación está directamente relacionada con la concentración de iones  $[\text{OH}]^-$ . Para estudiar la variación del pH en función del tiempo, se midió su valor mediante una sonda de pH durante la electrosíntesis. La Figura 5.1 muestra los valores obtenidos con el tiempo de electrosíntesis cerca del ánodo y el cátodo de la celda. Se encontró que, dependiendo de la posición de la sonda de pH, las curvas de pH generadas presentan valores muy diferentes. Antes de aplicar la corriente ambas zonas cerca de los electrodos se encuentran a un valor de pH 6.8, muy cercano a la neutralidad. Cuando la corriente es conectada, el valor de pH en las inmediaciones del cátodo incrementa abruptamente hasta un valor de 9.5 debido a la reacción de reducción de agua que ocurre en la superficie del cátodo (Reacción 5.1), posteriormente, el pH aumenta lentamente y aproximadamente a los 6 minutos, se

registró un incremento a pH 12 que coincide con la formación del precipitado negro ( $Fe_3O_4$ ) en el medio.



Reacción 5.1

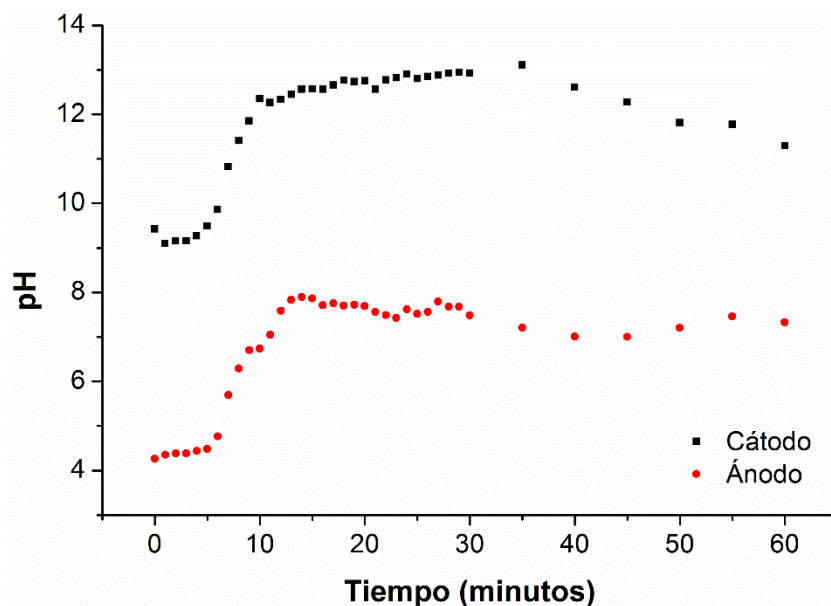
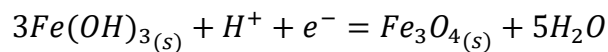
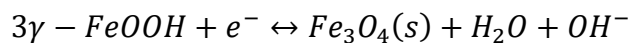


Figura 5.1 Evolución del pH en función del tiempo durante síntesis electroquímica con 2 cm de separación.

Este resultado puede indicar una reacción electroquímica como la descrita en la Reacción 5.2. En dicha reacción los iones  $H^+$  se consumen para generar magnetita incrementando el valor del pH<sup>5-7</sup>. De la misma forma, la reducción de  $\gamma - FeOOH$  representada en la Reacción 5.3 podrían ser una segunda fuente de iones hidroxilo que ocasionaría un incremento rápido del pH<sup>2</sup>.



Reacción 5.2



Reacción 5.3

Sin embargo, algunos autores han señalado que no es fácilmente explicable que una especie sólida como el  $Fe(OH)_3$  acceda la superficie del cátodo para poder ser reducido<sup>2</sup>. Capturas de video obtenidas durante la electrosíntesis (Figura 5.2) muestran que la formación del precipitado negro ( $Fe_3O_4$ ) se lleva a cabo en las inmediaciones del ánodo y no en el cátodo, lo cual sugiere que la precipitación de magnetita mediante una reducción electroquímica de  $Fe(OH)_3$  es improbable.

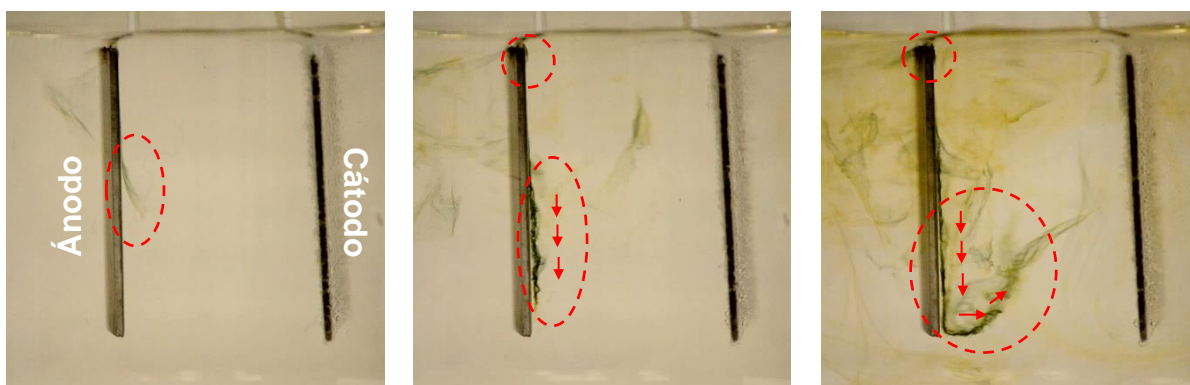


Figura 5.2 Capturas de video durante la síntesis electroquímica.

Cabe mencionar que, durante los experimentos para la captura de videos, no se empleó agitación para poder discernir el lugar preciso de formación de las especies involucradas en la síntesis. Debido a esto, se podría pensar que la agitación permitiría un incremento en el transporte de masa que facilitaría el acceso de especies como  $\gamma - FeOOH$  o  $Fe(OH)_3$  a la superficie del cátodo, sin embargo, en todos los experimentos realizados, la presencia de magnetita precipitada se observa predominantemente en la superficie del ánodo. Además, el burbujeo de hidrógeno en el cátodo impide el acceso de especies sólidas a la superficie del electrodo. El papel de la agitación es principalmente distribuir las especies producidas, lo que ocasiona que el pH y las concentraciones aumenten de forma más lenta y uniforme en el electrolito. Sin embargo, aún existe un gradiente de pH normal a la superficie del electrodo. Por este motivo, cuando el

frente de pH elevado proveniente del cátodo alcanza las inmediaciones del ánodo, este ocasiona un incremento repentino del valor local de pH.

Al agregar fenolftaleína al medio de reacción, se puede observar el movimiento del frente de pH, el cual, se presenta como una nube color magenta que se desplaza desde la región del cátodo hacia el ánodo por difusión, migración y la convección generada por el burbujeo de hidrógeno ocasionado por la reducción del agua. La Figura 5.3 muestra el movimiento del frente de pH, el cual, al alcanzar las inmediaciones del ánodo, reacciona con las especies iónicas de hierro producidas creando las condiciones necesarias para la formación de magnetita.

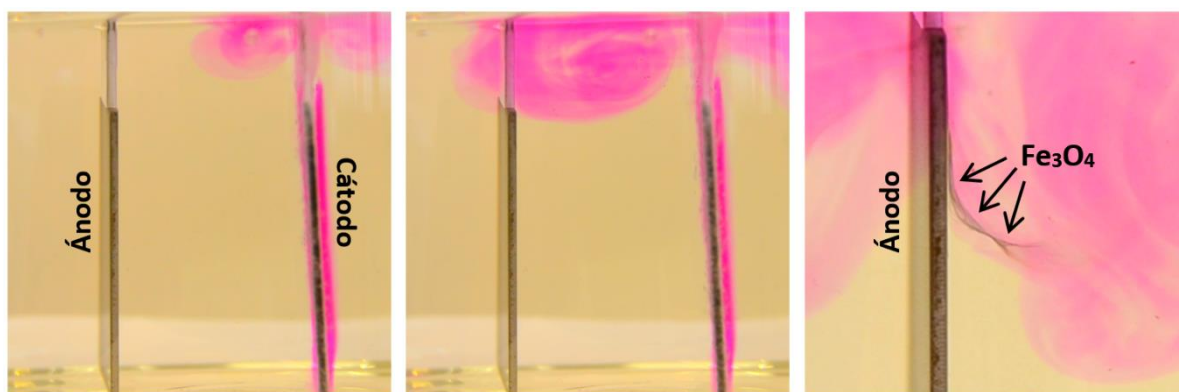


Figura 5.3 Capturas de video de la electrosíntesis en presencia de fenolftaleína.

## 5.2 Análisis de productos intermedios

Como se mencionó en el Capítulo IV, la síntesis de magnetita puede seguirse, hasta cierto punto, mediante los cambios de coloración presentes en el electrolito a medida que la reacción avanza. En la Figura 5.4 se puede observar la evolución de la coloración del electrolito en función del tiempo, donde, la presencia de magnetita se puede apreciar aproximadamente a partir del minuto 6.



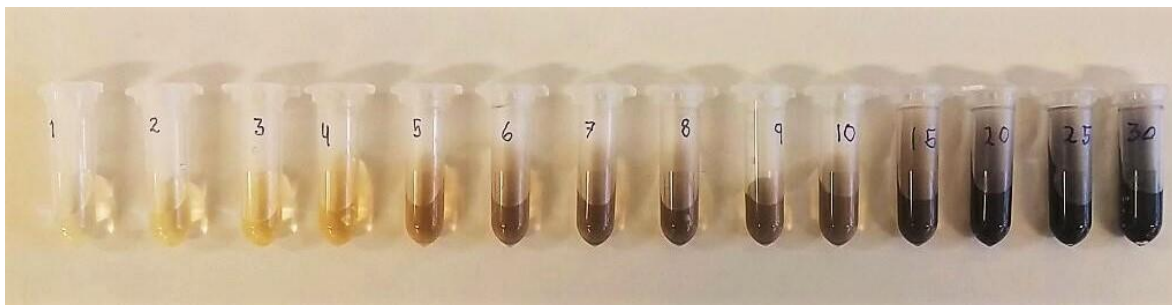


Figura 5.4 Evolución de la coloración del electrolito en función del tiempo (numeración en minutos).

Como puede observarse en la Figura 5.4, los cambios más significativos en la coloración del electrolito suceden en los primeros minutos de la síntesis. Para analizar los productos formados a diferentes tiempos de electrosíntesis, se realizaron difractogramas del producto, una vez seco. En la Figura 5.5 se observa la comparación de los difractogramas obtenidos durante los primeros minutos de síntesis. Para las muestras recolectadas durante los primeros 2 a 3 minutos, solo se detectaron picos anchos que corresponden a una fase amorfa identificada como lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), sin señales de la estructura de espinela inversa de la magnetita. Después de 4 minutos, se comienza a observar los picos característicos de la magnetita a  $2\theta = 35.6^\circ$  el cual corresponde al plano cristalino  $(3\ 1\ 1)^5$ . A medida que el tiempo de síntesis se incrementó, los picos correspondientes a lepidocrocita disminuyeron y la fase magnetita comienza a ser la predominante hasta convertirse en la única fase existente. Este resultado claramente muestra que un oxihidróxido, como la lepidocrocita, es el principal precursor para la formación de magnetita. Para síntesis con tiempos mayores a 30 minutos, los picos de la fase magnetita permanecen constantes sin detección de fases secundarias como ya se vio en el Capítulo IV.

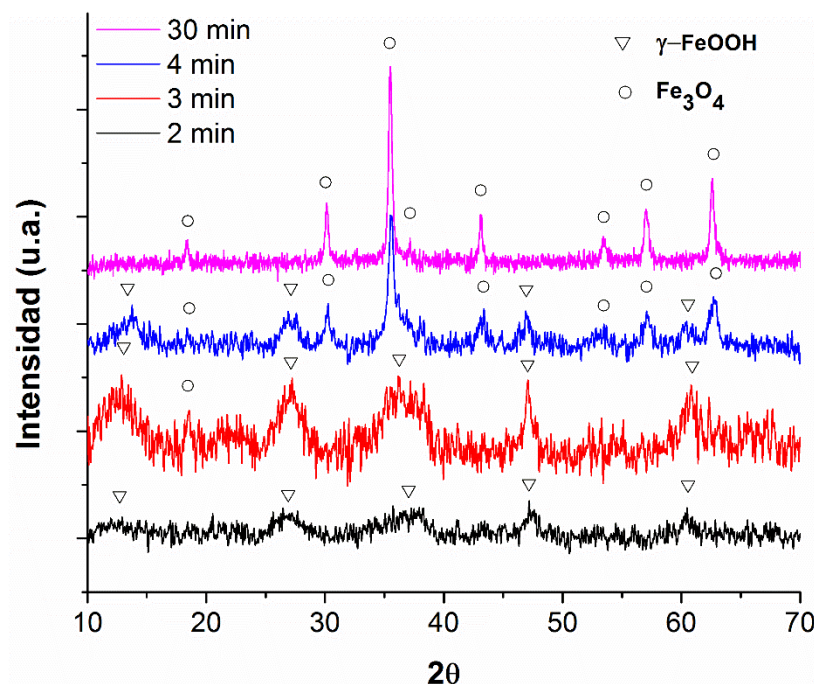


Figura 5.5 Comparación de difractogramas de muestras obtenidas con diferentes tiempos de síntesis.

La transformación de lepidocrocita a magnetita también se puede observar en la serie de micrografías mostradas en la Figura 5.6. Durante los primeros minutos ( $t = 2 \text{ min}$ ) las únicas especies presentes son estructuras en forma de aguja que corresponden a  $\gamma\text{-FeOOH}$ <sup>8,9</sup>. La presencia de las estructuras en forma de aguja disminuye a medida que se incrementa el tiempo de síntesis y en el minuto 4 se puede comenzar a observar una combinación de nanopartículas de magnetita con lepidocrocita. A partir del minuto 6, nanopartículas cuasi-esféricas de magnetita son la única fase presente y se mantiene constante para tiempos de síntesis mayores. Este resultado confirma que la formación de las nanopartículas de magnetita involucra una reacción química en la que un precursor como  $\gamma\text{-FeOOH}$  da lugar a la formación de las nanopartículas.

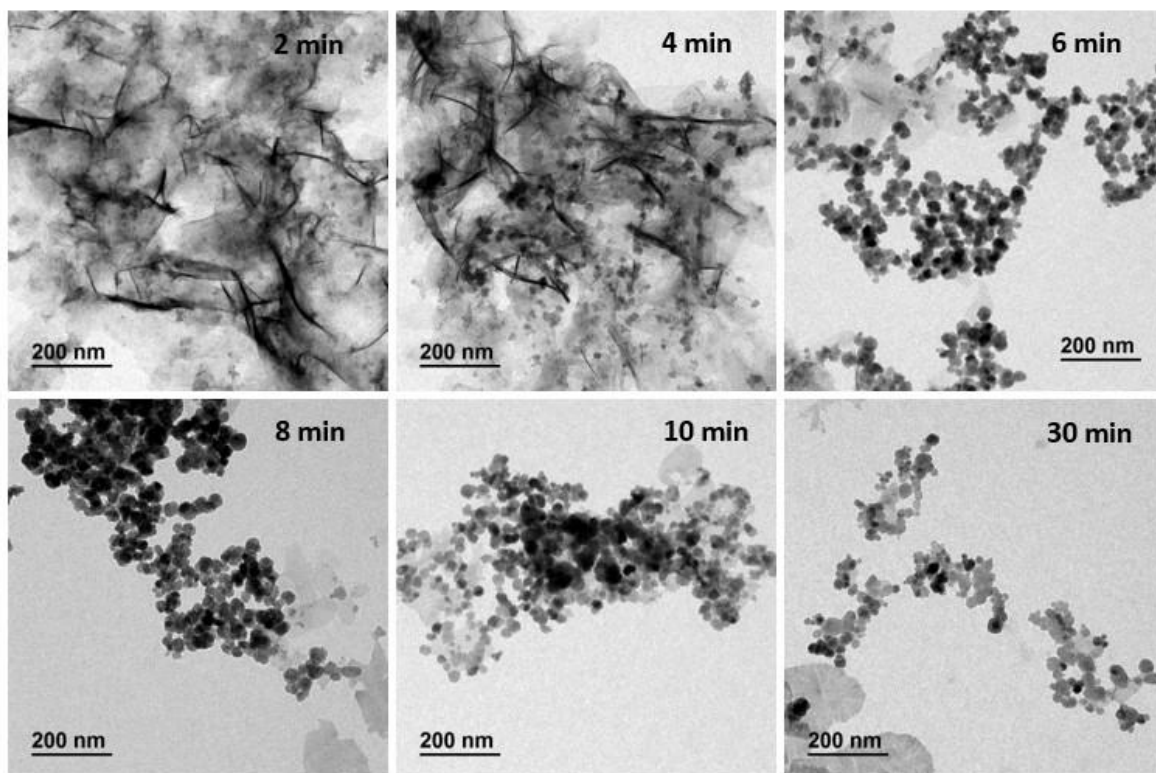


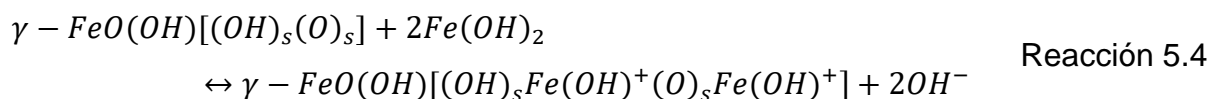
Figura 5.6 Micrografías TEM de muestras sintetizadas con diferentes intervalos de tiempo.

La formación de  $\gamma - FeOOH$  se origina en su mayoría a partir del proceso de oxidación de la forma hidroxilada de  $Fe^{2+}$ . Es sabido que el  $Fe(OH)_2$  es altamente reactivo al oxígeno y dependiendo de las condiciones del medio (pH, temperatura y presencia de oxígeno o hidrógeno) puede sufrir una gran variedad de transformaciones<sup>10,11</sup>. Cuando se encuentra presente en un medio alcalino y con exposición a la atmósfera, el  $Fe(OH)_2$  puede ser oxidado a  $FeOOH$ , el cual, puede ser transformado a  $\gamma - FeOOH$  cuando las condiciones son adecuadas<sup>11</sup>. Además, ha sido reportado extensivamente que  $\gamma - FeOOH$  puede sufrir una transformación topotáctica a magnetita en presencia de especies  $Fe^{2+}$  en disolución<sup>11-17</sup>. La concentración elevada de  $Fe^{2+}$  cercana a la superficie del ánodo puede acelerar esta transformación de fase<sup>14-18</sup> y es probablemente la razón por la que se observa precipitar magnetita en esta región.

Un mecanismo de formación químico también está sustentado por el hecho de que se observó precipitación de magnetita incluso en ausencia de corriente suministrada al sistema. Al interrumpir la corriente después de 4 minutos de electrosíntesis y seguir agitando el medio de reacción (que contiene las especies precursoras:  $\gamma - FeOOH$  y  $Fe(OH)_2$ ) durante 3 minutos más, el color rojizo del medio cambio a negro indicando la formación de magnetita. Después de 4 minutos de electrosíntesis, se han producido suficientes especies precursoras para que la reacción continúe sin necesidad de aplicar corriente al sistema.

Fajaro et al. sugirieron también la formación de magnetita mediante una reacción directa entre  $\gamma - FeOOH$  y  $Fe(OH)_2$ <sup>19</sup>. Sin embargo, los autores no discutieron los detalles de esta reacción. Se cree que la transformación topotáctica de  $\gamma - FeOOH$  es la ruta más probable de precipitación de magnetita. Este mecanismo ha sido reportado como uno de los muchos caminos de formación de nanopartículas en la metodología por coprecipitación<sup>13,20</sup>.

La transformación topotáctica de lepidocrocita involucra un proceso de adsorción de  $Fe^{2+}$  en la superficie del oxihidróxido representado en la Reacción 5.4<sup>14-17</sup>.



Los subíndices especifican el sitio de adsorción asumiendo que un ion  $Fe^{2+}$  en la forma hidrolizada  $FeOH^+$ , se adsorbe en el grupo  $OH$  de la lepidocrocita y el otro en el puente de oxígeno. La adsorción del  $Fe^{2+}$  es crucial para la transformación topotáctica de lepidocrocita y podría ayudar a explicar la segunda fuente (además de la reducción de agua en el cátodo) de iones  $OH^-$  observada en la Figura 5.1. Cuando se ha generado suficiente  $\gamma - FeOOH$ , la adsorción directa de  $Fe^{2+}$  sobre la lepidocrocita podría desacelerar la producción de  $Fe(OH)_2$ .

debido al incremento en la competencia por las especies iónicas de hierro, lo cual, ocasionaría una acumulación de iones  $OH^-$  en el cátodo, elevando el valor de pH hacia regiones más alcalinas. El  $\gamma - FeOOH$  intermedio sufre un proceso de disolución que con la presencia de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , produce la transformación a magnetita. El reordenamiento de la estructura cristalina puede ocurrir mediante un proceso de deshidratación<sup>12,15</sup>.

## 5.2 Resultados para la celda de doble compartimiento.

Los experimentos realizados con la celda de doble compartimiento se realizaron para comprobar el papel que juegan los electrodos en la síntesis electroquímica. La membrana de Nafion entre ambas semiceldas, permite el flujo de corriente, pero evita que los iones  $[OH]^-$  provenientes del cátodo lleguen a las inmediaciones del ánodo. Bajo estas condiciones de síntesis, se suponía imposible la formación de magnetita, debido a la gran cantidad de autores que han reportado, que el paso principal en la formación de magnetita era la reducción en el cátodo de las especies hidroxiladas de hierro. Sin embargo, tal y como se muestra en la

Figura 5.7, los cambios de coloración en el electrolito asociados a la formación de magnetita ocurren en el compartimiento del ánodo, lo cual directamente contradice los mecanismos que proponen una reducción de una especie hidroxilada en la superficie del cátodo como única vía de formación de magnetita<sup>2,5-7</sup>.

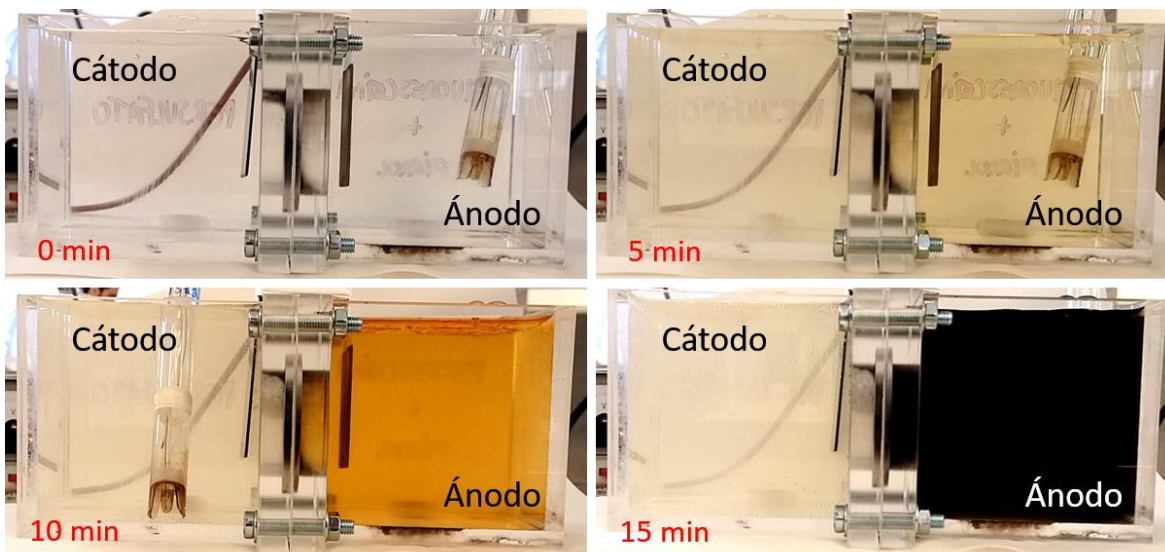


Figura 5.7 Evolución de la síntesis en una celda de doble compartimento.

En estas condiciones de síntesis, el tiempo necesario para poder observar la formación del precipitado negro aumenta a 15 minutos en comparación con la síntesis en un único compartimento, donde el tiempo requerido para observar el precipitado negro (señal inequívoca de la formación de magnetita) sucede aproximadamente a los 6 minutos. Este aumento del tiempo es debido a la baja difusión de los iones  $\text{OH}^-$  en la membrana de Nafion, cuando una cantidad suficiente de estos logra atravesar la membrana, se generará  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\gamma\text{-FeOOH}$  y por reacción de estos, la formación de magnetita. Lo que deja muy claro este experimento es que la reacción de magnetita ocurre en las cercanías del ánodo, descartando totalmente la formación de esta por reducción de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Lo que se puede inferir de este experimento es que la formación de magnetita conlleva un proceso de precipitación química en el seno de la disolución similar al reportado en metodologías como la coprecipitación<sup>13,21–25</sup>.

La muestra sintetizada en estas condiciones fue analizada mediante TEM. En la Figura 5.8 A se muestra la micrografía obtenida y en la figura 5.5 B la distribución de tamaño de las nanopartículas. El tamaño medio de las nanopartículas fue  $20.0 \pm 1.3 \text{ nm}$ , el cual es significativamente menor al obtenido para la síntesis estándar en el mismo intervalo de tiempo. Este hecho se puede



explicar nuevamente por la lenta difusión de los iones  $\text{OH}^-$ . Si los iones  $\text{OH}^-$  no llegan con suficiente rapidez, la formación de los núcleos de las nanopartículas será más predominante que el crecimiento de estos, dando lugar a partículas más pequeñas y de tamaños más dispersos.

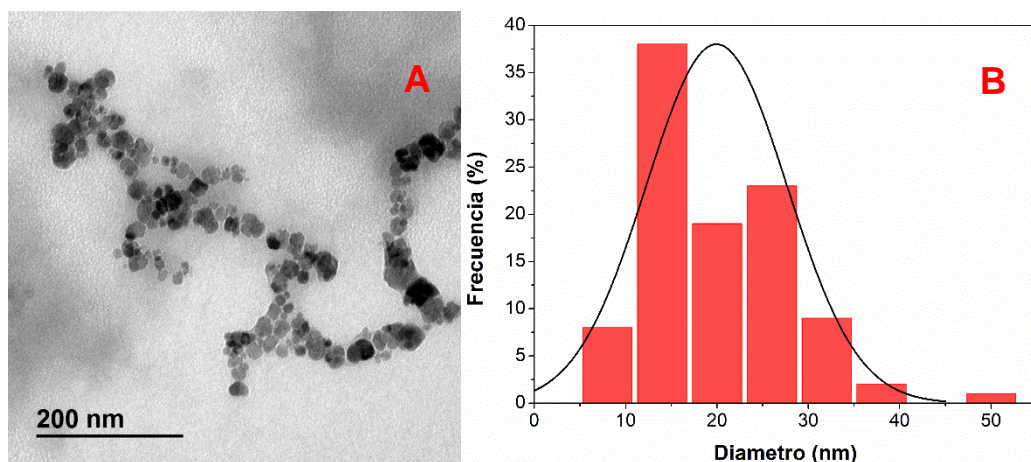


Figura 5.8 Micrografía e histograma de frecuencia para la síntesis empleando celda de doble compartimiento.

### 5.3 Efecto y control del oxígeno.

El oxígeno presente en el medio ha sido reportado como un elemento clave para lograr la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y así obtener las especies necesarias para la precipitación de magnetita<sup>3,19,26,27</sup>. Para probar el efecto del oxígeno en la electrosíntesis, se realizó un experimento en ausencia de oxígeno mediante una evacuación con burbujeo de nitrógeno. Después de la evacuación de oxígeno, se realizó la síntesis en condiciones estándar, sin embargo, no se observaron los cambios de coloración habituales, en su lugar, la disolución desarrolló un tono verdoso, característico de la presencia de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ <sup>14</sup>.

Una vez terminada la electrosíntesis, el medio de reacción se agitó durante 30 minutos en un vaso de precipitado, donde, se logró observar los cambios de

coloración asociados a la formación de  $\gamma - FeOOH$  (color rojizo). Al incorporar oxígeno atmosférico en el medio, este es capaz de oxidar las especies de hierro (II) dando lugar a la formación de especies oxihidróxido, tal y como se muestra en la Figura 5.9 A y B. Sin embargo, si los productos de reacción se agitan en un recipiente con acceso de oxígeno restringido (matraz Erlenmeyer), es posible detectar la formación de un precipitado negro que se confirmó como magnetita (Figura 5.9 C y D).

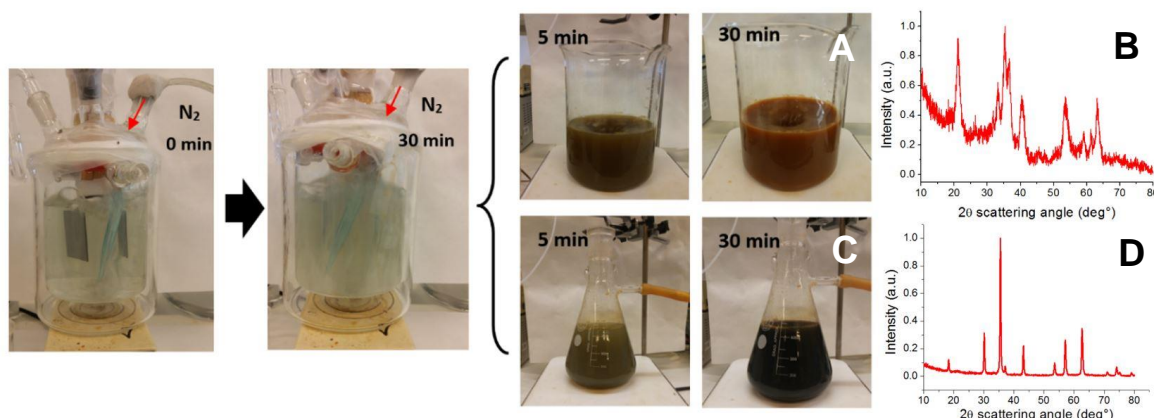


Figura 5.9 Efecto de la ausencia de oxígeno en la electrosíntesis y posterior agitación en diferentes recipientes.

Este cambio radical en el producto sintetizado en función del recipiente de agitación, puede ser explicado por la diferencia en el acceso del oxígeno al medio de reacción. En el caso del vaso de precipitados, la interfase disolución-atmósfera tiene un área mayor que facilita el acceso de oxígeno, lo cual, crea condiciones altamente oxidantes que transforman una cantidad importante del  $Fe(OH)_2$  a especies oxihidróxido como  $\gamma - FeOOH$  y  $\alpha - FeOOH$ <sup>11</sup>. Por otro lado, cuando el medio de reacción es agitado en el matraz, el área interfacial más pequeña, permite un acceso de oxígeno limitado y, por lo tanto, una oxidación lenta de  $Fe(OH)_2$ , lo cual, crea las condiciones necesarias para que el  $\gamma - FeOOH$  sufra una transformación topotáctica a  $Fe_3O_4$  debido a la interacción con las especies de hierro (II) aun presentes<sup>13,20,28</sup>. Ambos procesos son confirmados con los datos de



difracción de rayos-X de la Figura 5.10 A, donde los picos del difractograma son indexados a una mezcla de magnetita y oxihidróxidos, mientras que, para el caso de una accesibilidad de oxígeno limitada (Figura 5.10 B), todos los picos son indexados a magnetita sin presencia de fases secundarias.

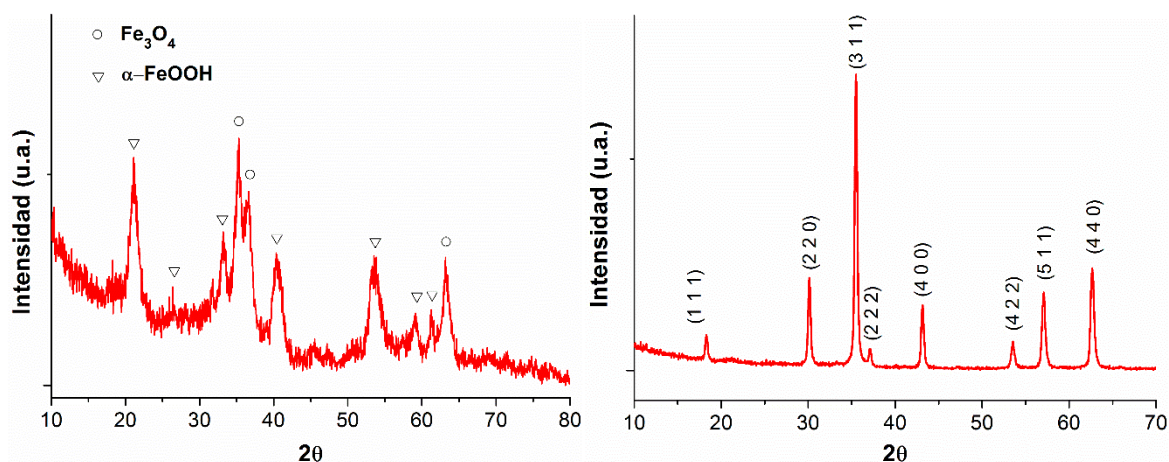


Figura 5.10 Difractogramas obtenidos para muestras sintetizadas en ausencia de oxígeno y posterior agitación en A) vaso de precipitado y B) matraz.

Debido a la importancia del acceso del oxígeno al medio electrolítico, se decidió realizar una serie de experimentos controlando la cantidad de oxígeno en el electrolito, para esto se procedió a desalojar el contenido de oxígeno disuelto, mediante el paso de nitrógeno para su posterior reincorporación con un sistema de control de flujo como se describió en el Capítulo II. La Figura 5.11 muestra el efecto de la variación del flujo de oxígeno en los difractogramas XRD. Se puede observar que para flujos entre 35 y 10  $\text{cm}^3/\text{min}$  (condiciones altamente oxidantes), se obtiene una mezcla en su mayoría compuesta de  $\gamma\text{-FeOOH}$  y en menor proporción por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A medida que el flujo de oxígeno disminuye, la señal correspondiente a  $\gamma\text{-FeOOH}$  disminuye y los picos correspondientes a magnetita se vuelven más intensos y definidos.

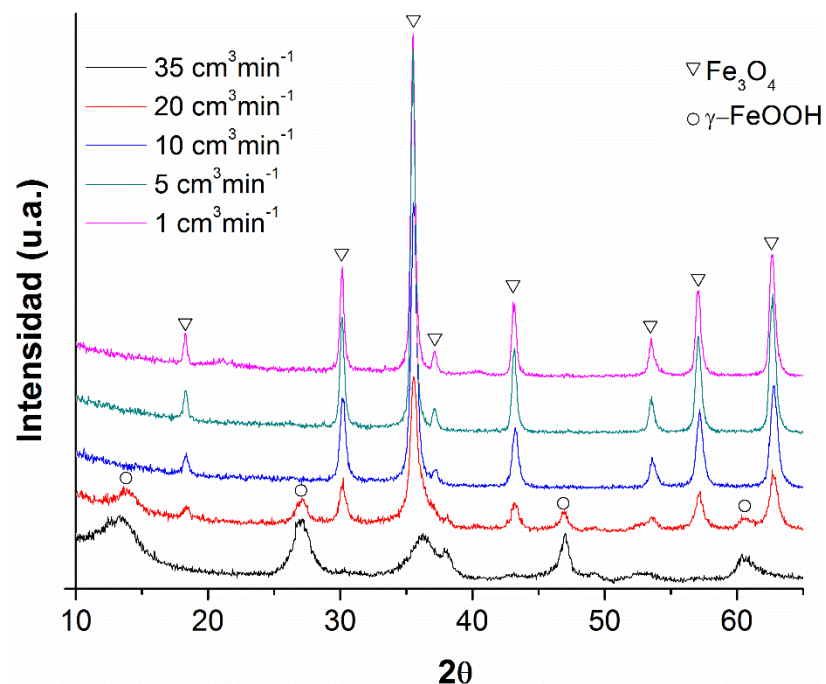


Figura 5.11 Difractogramas de materiales sintetizados bajo diferentes flujos de oxígeno.

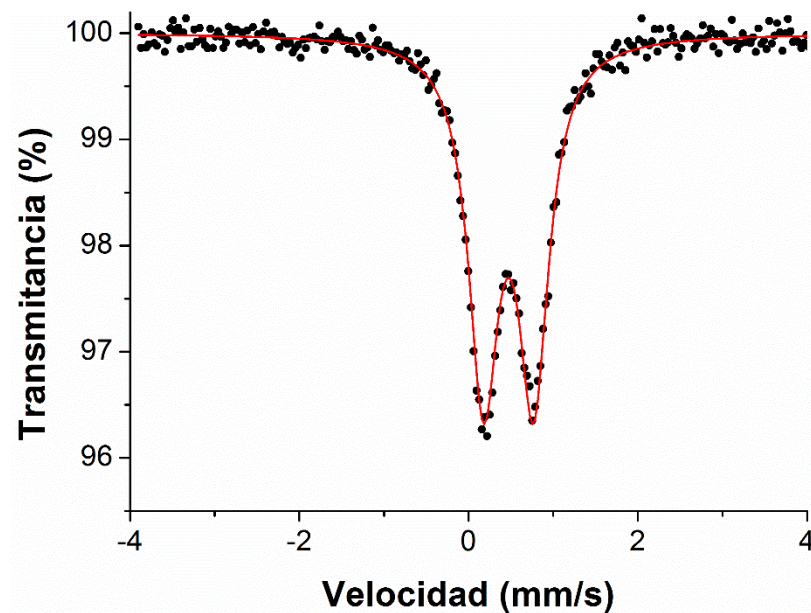


Figura 5.12 Espectro a 77K de la muestra sintetizada con flujo de oxígeno de  $35\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$

Este mismo resultado se confirmó también por espectroscopia Mössbauer. En la Figura 5.12 se muestra el espectro a 77K correspondiente a la síntesis realizada con flujo de oxígeno de  $35 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , observándose incluso a esa temperatura exclusivamente la presencia del doblete correspondiente a la fase de  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Fue posible sintetizar magnetita incluso con el flujo más pequeño posible con el arreglo experimental usado ( $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Debido a la baja cantidad necesaria de oxígeno presente en el medio para la formación de magnetita, sería de esperar que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  precipitara en los experimentos con ausencia de oxígeno debido a la producción de  $\text{O}_2$  en el ánodo (Reacción 5.5)<sup>5,19</sup>, sin embargo, esto no ocurre, por lo que es probable que la reacción de oxidación de agua no suceda o su contribución sea despreciable.

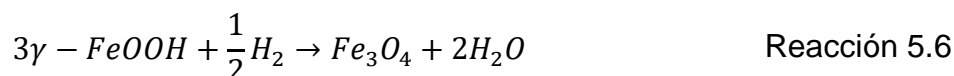


Debido a que la formación de magnetita no se observó en los experimentos con ausencia de oxígeno, un mecanismo que involucre la reacción Schikorr<sup>3</sup> no parece probable. Sin embargo, en los experimentos realizados por Starowicz et al. el tiempo de síntesis fue considerablemente mayor y los valores de corriente menores, bajo dichas condiciones, la formación anaeróbica de magnetita mediante un mecanismo Schikorr podría ser la ruta principal de formación de magnetita<sup>3</sup>.

Es importante señalar que el oxígeno parece ser la única vía por la que el  $\text{Fe}^{2+}$  puede ser oxidado para dar lugar a la formación de  $\text{Fe}^{3+}$ , lo cual sugiere que el  $\text{Fe}^{2+}$  es la única especie formada electroquímicamente en el ánodo, a diferencia de lo propuesto por algunos autores<sup>2,5-7,26,29,30</sup>. Si la producción electroquímica de  $\text{Fe}^{3+}$  tuviera lugar en el ánodo, sería posible observar precipitación de magnetita aun en ausencia de oxígeno en el medio.

## 5.4 Estudio del efecto del hidrógeno en la electrosíntesis.

La reducción del agua en el cátodo durante la electrosíntesis produce un burbujeo importante de hidrógeno y algunos autores han propuesto que el hidrógeno podría actuar como un agente reductor de la especie  $\gamma - FeOOH$  para producir  $Fe_3O_4$ , bajo esta suposición, la reacción descrita en la Reacción 5.6 sería el último paso en la precipitación de magnetita<sup>1,31,32</sup>.



Sin embargo, el hidrógeno tiene una alta tendencia a escapar del medio de reacción, lo que hace que este proceso sea altamente improbable. No obstante, se realizó un experimento sencillo (descrito en el Capítulo II) para probar la validez de esta afirmación, el cual involucra el burbujeo de hidrógeno sobre una muestra de  $\gamma - FeOOH$  y su posterior caracterización.

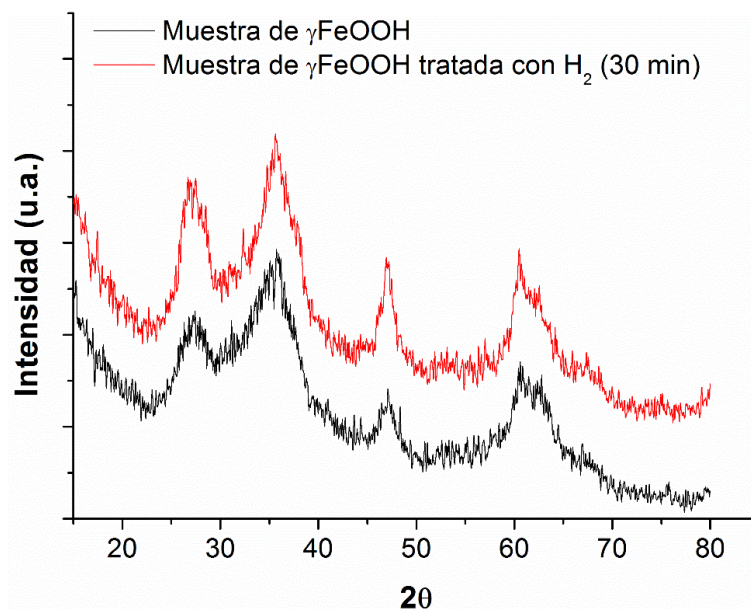


Figura 5.13 Efecto del burbujeo de hidrógeno gas sobre una muestra de  $\gamma - FeOOH$ .

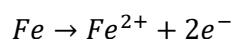
Como se puede observar en la Figura 5.13, la muestra tratada con el flujo de hidrógeno, no presentó ningún cambio en la intensidad o posición de los picos de difracción. Tampoco se detectó la presencia de alguna fase adicional a las que existían antes del tratamiento con hidrógeno, por lo que se confirma que la reacción descrita en la Reacción 5.6, no ocurre y el hidrógeno gaseoso escapa del medio sin participar de forma significativa en la reacción.

## 5.5 Mecanismo propuesto.

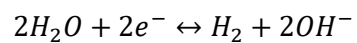
De acuerdo a los resultados discutidos en el presente capítulo, la síntesis electroquímica de magnetita, involucra 2 reacciones electroquímicas: la disolución de hierro en el ánodo y la reducción de agua en el cátodo. La disolución de hierro provee las especies iónicas de hierro necesarias ( $Fe^{2+}$ ) que, en presencia de un medio alcalino, generado por la producción de iones  $OH^-$  en el cátodo, dan lugar a la formación de  $Fe(OH)_2$ . Debido a que la electrosíntesis se lleva a cabo en presencia de oxígeno disuelto, el  $Fe(OH)_2$  se oxida a  $\gamma - FeOOH$  y a través de un proceso de transformación topotáctica (catalizado por la presencia de  $Fe^{2+}$ ), el  $\gamma - FeOOH$  se transforma a  $Fe_3O_4$  mediante una reorganización de la estructura cristalina a través de un proceso de deshidratación. De los diferentes mecanismos considerados en el Capítulo I, el propuesto por Fajaro et al. se acerca más a los resultados obtenidos. Sin embargo, Fajaro et al. consideran que la reacción de oxidación de agua en el ánodo ocurre y produce el oxígeno necesario para la formación de  $\gamma - FeOOH$ , contrario a lo que se discutió en secciones anteriores.

En base a los resultados obtenidos, El mecanismo propuesto para la formación de las nanopartículas de magnetita mediante síntesis electroquímica es:

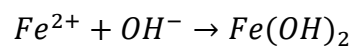
**Ánodo:**



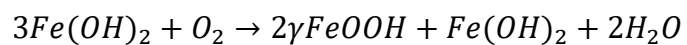
Reacción 5.7

**Cátodo:**

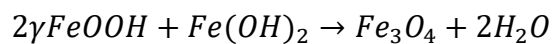
Reacción 5.8

**En disolución:**

Reacción 5.9



Reacción 5.10



Reacción 5.11

La reacción ilustrada en la Reacción 5.11, representa el proceso global de la adsorción de Fe(II) y la subsecuente transformación topotáctica de lepidocrocita a magnetita.



## Conclusiones.

En este capítulo se realizaron experimentos para comprobar la veracidad de los mecanismos o rutas de reacción reportados en la literatura para la síntesis electroquímica de magnetita algunas de las observaciones más importantes fueron:

- Las capturas de video, en combinación con los experimentos realizado en la celda de doble compartimiento, demostraron que la precipitación de magnetita no se realiza en la superficie del cátodo, contrario a lo que se ha reportado en la literatura. Lo anterior nos llevó a pensar que la formación de magnetita se realiza mediante una reacción química en solución.
- El análisis de los productos intermedios de reacción, mostró que un precursor del tipo  $\gamma - FeOOH$ , identificado como lepidocrocita, da lugar a la formación de las nanopartículas de magnetita, mediante un proceso similar reportado para la síntesis por coprecipitación.
- Se observó que la formación de magnetita sucede incluso en ausencia de corriente una vez que se ha suministrado suficiente corriente para formar una cantidad importante de especies precursoras. Lo cual confirmo que la precipitación de magnetita es de naturaleza química y no electroquímica como ha sido reportado en la literatura.
- De los experimentos con el oxígeno, se concluyó que es necesario para la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  y que un acceso limitado al medio es preferible para evitar la formación de fases diferentes a la magnetita. Adicionalmente, ayudo a confirmar que la formación de especies  $Fe(III)$  se lleva a cabo mediante una interacción de las especies  $Fe^{2+}$  formadas en el ánodo y el oxígeno disuelto en el medio.

- Las pruebas con el burbujeo de hidrogeno, confirmaron que el gas de hidrogeno generado en el cátodo, escapa del medio sin interactuar con las especies oxihidróxido formadas en el medio, esto es contrario a la reacción de reducción que algunos autores reportan en la literatura.
- A partir de estas observaciones, se propuso una ruta de formación que involucra la producción de  $Fe(OH)_2$  a partir de las especies  $Fe^{2+}$  generadas en el ánodo en un medio alcalino causado por la reducción de agua en el cátodo. Las especies  $Fe(II)$  son oxidadas por el oxígeno disuelto en el medio y dan lugar a la formación de  $\gamma - FeOOH$  que en presencia de especies  $Fe(II)$ , sufren una transformación topotáctica que reacomoda la estructura cristalina mediante un proceso de deshidratación.



## Referencias.

1. Manrique-Julio, J., MacHuca-Martinez, F., Marriaga-Cabrales, N. & Pinzon-Cardenas, M. Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 81–85 (2016).
2. Rodríguez-López, A. *et al.* Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 1–9 (2012).
3. Starowicz, M. *et al.* Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. *J. Nanopart. Res.* **13**, 7167–7176 (2011).
4. Ramimoghadam, D., Bagheri, S. & Hamid, S. B. A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 207–229 (2014).
5. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M. P. & Herrasti, P. Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim. Acta* **53**, 3436–3441 (2008).
6. Ying, T.-Y., Yiacoumi, S. & Tsouris, C. An electrochemical method for the formation of magnetite particles. *J. Dispers. Sci. Technol.* **23**, 569–576 (2002).
7. Ibrahim, M., Serrano, K. G., Noe, L., Garcia, C. & Verelst, M. Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study. *Electrochim. Acta* **55**, 155–158 (2009).
8. Kim, J., Li, W., Philips, B. L. & Grey, C. P. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH): a  $^{31}\text{P}$  NMR study. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4298–4305 (2011).
9. Kim, J., Nielsen, U. G. & Grey, C. P. Local environments and lithium adsorption on the iron oxyhydroxides lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) and goethite ( $\alpha$ -FeOOH): A  $^2\text{H}$  and  $^7\text{Li}$  solid-state MAS NMR study. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1285–1295 (2008).
10. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties,*

- Reactions, Occurrences and Uses*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
11. Bernal, J. D., Dasgupta, D. R. & Mackay, A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Miner. Bull* **4**, 15–30 (1959).
  12. Cudennec, Y. & Lecerf, A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. *Solid State Sci.* **7**, 520–529 (2005).
  13. Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W. & Kim, J. D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6069–6076 (2012).
  14. Wang, Y., Morin, G., Ona-Nguema, G. & Brown, G. E. Arsenic(III) and arsenic(V) speciation during transformation of lepidocrocite to magnetite. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 14282–14290 (2014).
  15. Tronc, E., Belleville, P., Jolivet, J. P. & Livage, J. Transformation of Ferric Hydroxide into Spinel by Fe(II) Adsorption. *Langmuir* **8**, 313–319 (1992).
  16. Hansel, C. M., Benner, S. G. & Fendorf, S. Competing Fe (II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7147–7153 (2005).
  17. Tamaura, Y., Saturno, M., Yamada, K. & Katsura, T. The Transformation of  $\gamma$ -FeO(OH) to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Green Rust II in an Aqueous Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2417–2421 (1984).
  18. Rosso, K. M., Yanina, S. V., Gorski, C. A., Larese-Casanova, P. & Scherer, M. M. Connecting observations of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) growth catalyzed by Fe(II). *Environ. Sci. Technol.* **44**, 61–67 (2010).
  19. Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W. & Winardi, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Adv. Powder Technol.* **23**, 328–333 (2012).
  20. Baumgartner, J. *et al.* Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **12**, 310–314 (2013).
  21. Lee, H. S., Lee, W. C. & Furubayashi, T. A comparison of coprecipitation with microemulsion methods in the preparation of magnetite. *J. Appl. Phys.*

- 85**, 5231–5233 (1999).
22. Tao, K., Dou, H. & Sun, K. Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **320**, 115–122 (2008).
  23. Yan, W. *et al.* Formation of Goethite and Magnetite Rust via Reaction with Fe(II). *J. Electrochem. Soc.* **163**, C289–C295 (2016).
  24. Roonasi, P. & Holmgren, A. A study of the mechanism of magnetite formation based on iron isotope fractionation. *2009EPD Congr.* 829–836 (2009).
  25. Sun, S. & Zeng, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* (2002).
  26. Pascal, C., Pascal, J. L., Favier, F., Moubtassim, M. L. E. & Payen, C. Electrochemical Synthesis for the Control of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior. *Chem. Mater.* **11**, 141–147 (1999).
  27. Gopi, D., Thameem Ansari, M. & Kavitha, L. Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium. *Arab. J. Chem.* **9**, S829–S834 (2011).
  28. Kiyama, M. Conditions for the formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the air oxidation of Fe(OH)<sub>2</sub> suspensions. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **47**, 1646–1650 (1974).
  29. Karami, H. & Chidar, E. Pulsed-electrochemical synthesis and characterizations of magnetite nanorods. *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 2077–2090 (2012).
  30. Ying-Chieh, W., Rusakova, I. A., Baikalov, A., Chen, J. W. & Nae-Lih, W. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. *J. Mater. Res.* **20**, 75–80 (2005).
  31. Franger, S., Berthet, P. & Berthon, J. Electrochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. *J. solid state electrochemistry* **8**, 218–223 (2004).

32. Melnig, V. & Ursu, L. Poly(amidehydroxyurethane) template magnetite nanoparticles electrosynthesis: I. Electrochemical aspects and identification. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 2509–2523 (2011).

# **CAPÍTULO VI**

## **SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA EN FLUJO CONTINUO**



## Capítulo VI. Síntesis electroquímica en flujo continuo

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos para la evaluación de la celda en flujo continuo que se diseñó y construyó mediante impresión 3D. La evaluación de la celda consistió primeramente en la comparación de diferentes configuraciones eléctricas y arreglos de electrodos (discutidos en el Capítulo II). Posteriormente se realizaron evaluaciones del efecto de los parámetros de síntesis: flujo de electrolito y corriente para la configuración que presentó los mejores resultados en términos de eficiencia energética, morfología y presencia de especies secundarias.

### 6.1 Desempeño energético de la celda.

En esta sección se describen los resultados obtenidos para la caracterización de la celda en términos de la eficiencia energética y la capacidad de producción, comparados para las 3 configuraciones eléctricas estudiadas: bipolar en serie (BP-S), monopolar en serie (MP-S) y monopolar en paralelo (MP-P) bajo las condiciones descritas en el Capítulo II ( $I = 100 \text{ mA}$ ).

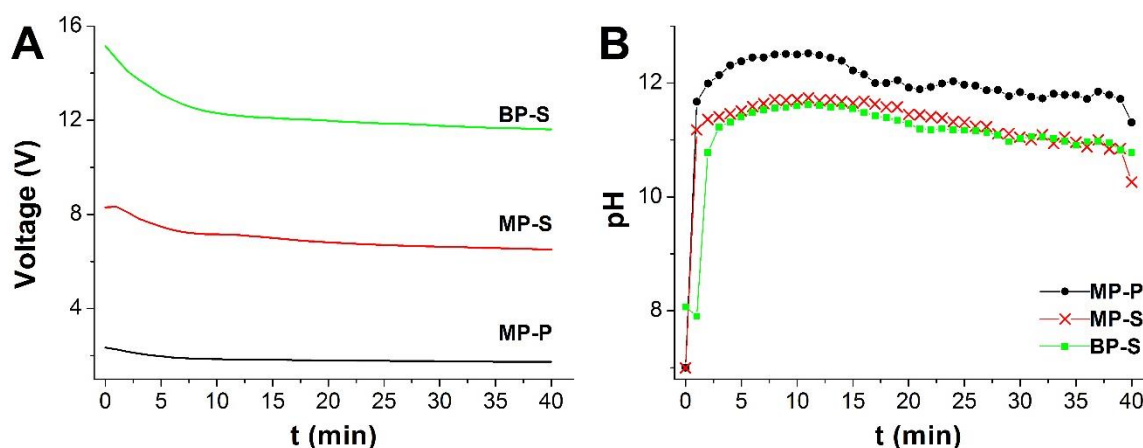


Figura 6.1 Voltaje de celda (A) y valor de pH a la salida durante el proceso de electrosíntesis (B).

En la Figura 6.1 se muestran los valores de voltaje de celda y pH registrados durante la electrosíntesis en la celda de flujo para las 3 configuraciones eléctricas estudiadas. De la Figura 6.1 A se puede observar que, el valor del voltaje para las conexiones en serie resulta mayor que para la conexión en paralelo, lo cual resulta lógico debido al hecho de que, para las conexiones en serie, el voltaje total de celda ( $V_T$ ) será la suma de los voltajes correspondientes a cada uno de las celdas parciales que componen el circuito, los cuales están determinados en parte por la resistencia del electrolito entre electrodos. Para las configuraciones en serie, el voltaje total está determinado por la Ecuación 6.1 y para la configuración en paralelo, el voltaje total de celda será igual al de las celdas parciales formadas como se describe en la Ecuación 6.2.

$$V_T = \sum_{i=1}^n V_i \quad \text{Ecuación 6.1}$$

$$V_T = V_1 = V_2 \dots = V_n \quad \text{Ecuación 6.2}$$

El voltaje de celda presenta una ligera disminución durante los primeros minutos de electrosíntesis lo cual puede deberse a la formación de especies iónicas como  $[OH]^-$  que aumentan la conductividad del electrolito. El voltaje de celda se estabiliza ( $\Delta V/min < 0.01 V/min$ ) después de 10 minutos aproximadamente para la conexión MP-P y después de 30 minutos para las configuraciones MP-S y BP-S.

De la misma forma que en la síntesis por lotes (estándar) descrita en el Capítulo IV, el valor de pH se incrementa de forma abrupta ( $\Delta pH \approx 5$ ) durante los primeros 2 minutos, debido a la reacción de reducción de agua que produce especies  $[OH]^-$  elevando el valor de pH registrado. Para las 2 configuraciones en serie, se registraron perfiles de pH-tiempo muy similares, a diferencia de la configuración en paralelo que presentó valores máximos de pH mayores, sin embargo, el comportamiento de los perfiles es virtualmente el mismo.



El cálculo del consumo de energía ( $C$ ) se realizó empleando los datos de voltaje de celda de la Figura 6.1 A y la Ecuación 6.3 para la masa ( $m$ ) recuperada entre el tiempo inicial ( $t_i$ ) y final ( $t_f$ ) de recolección. La eficiencia ( $E$ ) se calculó mediante una comparación entre la masa máxima obtenible de  $Fe_3O_4$  para los parámetros experimentales empleados (calculada con la ecuación de Faraday) y la cantidad experimental recuperada para un intervalo de tiempo determinado a partir de la velocidad de producción ( $VP$ ), Ecuación 6.4. En la Tabla 6.1 se muestra un resumen de los parámetros de eficiencia y velocidad de producción para las 3 configuraciones estudiadas.

$$C = \frac{I}{m} \int_{t_i}^{t_f} V dt \quad \text{Ecuación 6.3}$$

$$E = \frac{m_{teórica}}{m_{real}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Tabla 6.1 Parámetros de eficiencia y velocidad de producción para diferentes configuraciones eléctricas.

Configuración	$C$ (kJ/g de $Fe_3O_4$ )	$VP$ (mg/min)	$E$ (%)
BP-S	6.3	3.3	19.4
MP-S	5.6	6.7	40.1
MP-P	5.9	12.1	72.3

A partir de estos resultados, resulta claro que el mejor desempeño se obtuvo para la configuración MP-P, la cual presenta la mayor eficiencia y velocidad de producción. La configuración MP-S presenta un consumo energético ligeramente menor, pero está acompañado de una velocidad de producción y eficiencia significativamente menor. Dado que la eficiencia es una medida indirecta de la habilidad de transformar  $Fe^{2+}$  a  $Fe_3O_4$ , valores de eficiencia menores, como los obtenidos para BP-S y MP-S, indican una mayor formación de especies secundarias como  $\gamma - FeOOH$ . Como se discutió en el Capítulo V, el mecanismo

de formación de las nanopartículas de magnetita involucra una reacción química como último paso de precipitación en vez de una reacción electroquímica. Desviaciones de las condiciones de síntesis establecidas en el esquema por lotes, ocasionarían diferencias en la distribución de las especies necesarias para la síntesis de magnetita. En la síntesis en flujo, estas desviaciones son ocasionadas por una distribución de corriente heterogénea en los electrodos, lo cual generaría zonas con diferentes densidades de corriente y por lo tanto una mala distribución de especies reactivas en el medio.

En sistemas de electrocoagulación para el tratamiento de agua, configuraciones en paralelo con electrodos monopolares (MP-P) han demostrado ser las más eficientes<sup>1,2</sup> debido a que presentan una distribución de corriente más homogénea, lo cual ocasiona una producción más uniforme de iones metálicos ( $Fe^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ) que influye de manera directa en el aumento de la eficiencia de remoción de contaminantes. Para todas las configuraciones, la velocidad de producción fue mayor que en la síntesis estándar por lotes calculada en el Capítulo IV e igual a  $1.91 \text{ mg min}^{-1}$ .

## 6.2 Simulaciones con método de elemento finito (COMSOL)

Para comprobar la distribución de la corriente y el potencial en las tres metodologías empleadas a lo largo de la celda de flujo, así como la distribución de velocidad de flujo en el difusor y en el cuerpo de la celda, se empleó el método de elementos finitos con el software de modelado COMSOL.

El modelo se realizó empleando el módulo de flujo laminar de COMSOL y la geometría que se creó para la impresión 3D del prototipo exportada a una imagen 2D de la sección transversal del cuerpo de la celda. La Ecuación 6.5 muestra la ecuación de Navier-Stokes resuelta para flujo incompresible en estado estacionario y la Ecuación 6.6 corresponde a la ecuación de continuidad que se resuelve de forma simultánea.

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}) = 0 \quad \text{Ecuación 6.6}$$

Las condiciones de frontera para el modelado del flujo se presentan en la Tabla 6.2 donde  $L_{in}$  y  $L_{out}$  es la longitud de entrada y salida respectivamente,  $\mathbf{u}$  campo de velocidad,  $p$  es la presión y  $\mathbf{u}_p$  es un campo de velocidad que representa el burbujeo de hidrógeno en el cátodo. Se usó la densidad ( $\rho$ ) y viscosidad ( $\mu$ ) del agua a temperatura ambiente.

Tabla 6.2 Condiciones de frontera e iniciales para el modelado del flujo.

Frontera	Ecuación
Entrada	$L_{in} \nabla_t \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla_t\mathbf{u} + (\nabla_t\mathbf{u})^T)] = -p_{in}\mathbf{n}$
Salida	$L_{out} \nabla_t \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla_t\mathbf{u} + (\nabla_t\mathbf{u})^T)] = -p_{out}\mathbf{n}$
Pared fija ("non slip")	$\mathbf{u} = \mathbf{0}$
Pared movable	$\mathbf{u} = \mathbf{u}_p$
Valores iniciales	$\mathbf{u}_{t=0} = \mathbf{0}$

La Figura 6.2 muestra el resultado de la simulación para la distribución de velocidad de flujo en el difusor de entrada. Se puede apreciar que el difusor de flujo es capaz de distribuir la velocidad de flujo de forma uniforme a la salida del mismo, el valor de la velocidad promedio obtenido a partir de las fronteras de salida de la geometría fue de  $0.27 \pm 0.02 \text{ cm s}^{-1}$ , este dato se empleó como el valor de velocidad de entrada en la simulación del flujo en el cuerpo principal de la celda.

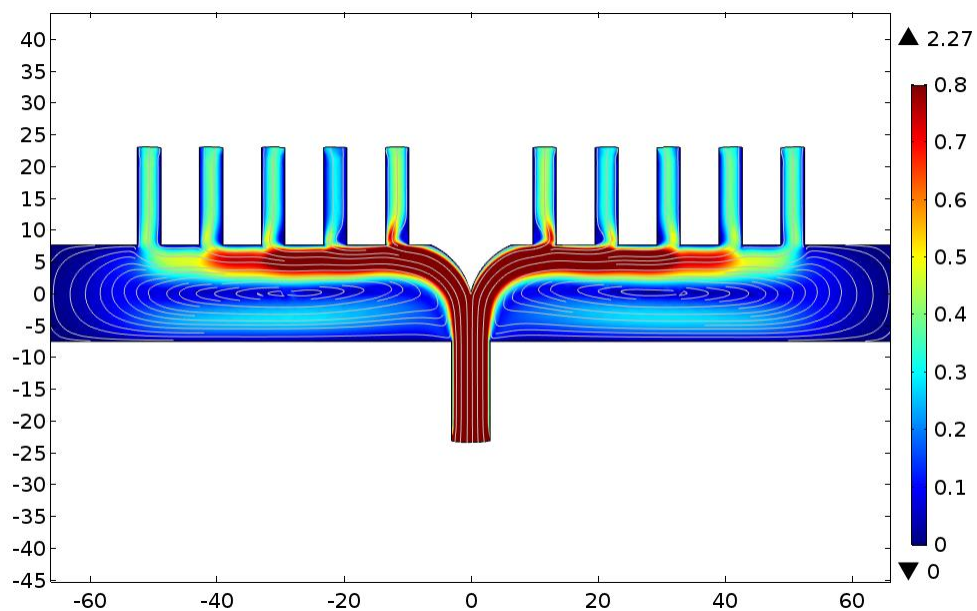


Figura 6.2 Distribución de velocidad de flujo para el difusor, escala de color en (cm/s).

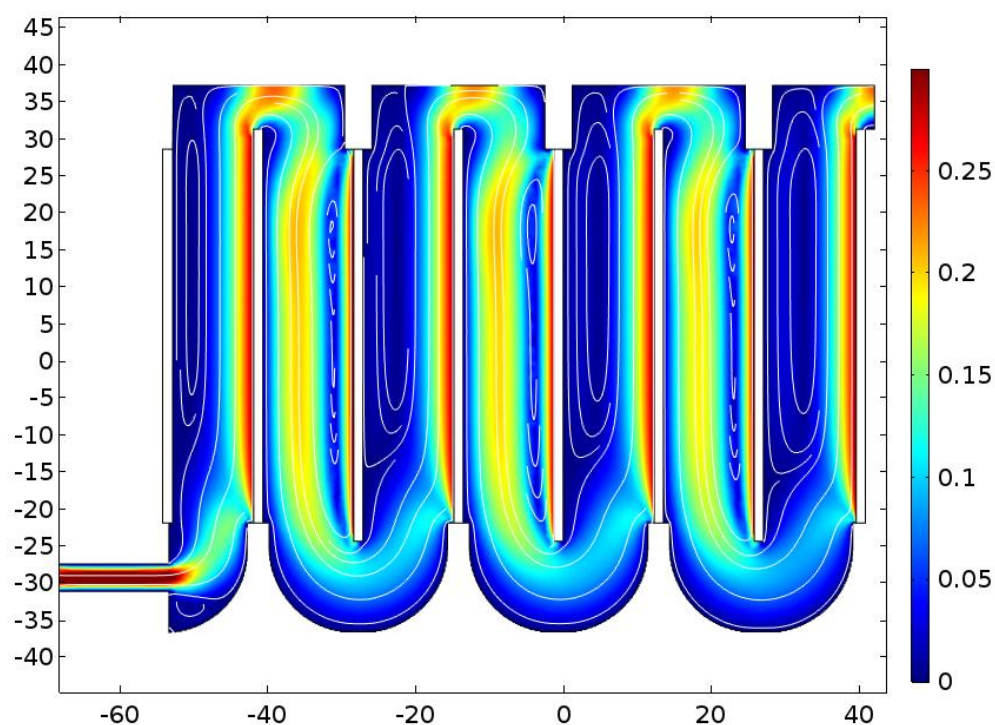


Figura 6.3 Distribución de velocidad de flujo el cuerpo principal de la celda, escala de color en (cm/s).

Los resultados del modelado para el cuerpo principal de la celda se muestran en la Figura 6.3 donde se aprecian que no existen zonas de estancamiento importantes y una velocidad de flujo constante a lo largo de la celda. El número de Reynolds ( $Re$ ) se evaluó considerando la Ecuación 6.7 para un ducto rectangular con una longitud característica ( $L$ ) calculada con la Ecuación 6.8.

$$Re = \frac{\mathbf{u} \cdot L}{\nu} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

$$L = \frac{4 \cdot A}{U} \quad \text{Ecuación 6.8}$$

Donde  $\mathbf{u}$  es el campo de velocidad ( $m s^{-1}$ ),  $A$  es el área ( $m^2$ ) y  $U$  es el perímetro mojado ( $m$ ) que para el caso de la celda de estudio se consideró como la sección transversal de  $10 \times 1 \text{ cm}$  en dirección perpendicular el flujo formada por la separación de los electrodos y el ancho de la celda.

En la Figura 6.4 se muestra el resultado de la evaluación del número de Reynolds para el volumen principal de la celda. Valores máximos de 50 se observaron en la entrada del electrolito y en las zonas cercanas a los cátodos (para BP-P) debido al efecto del burbujeo de hidrogeno considerado en las fronteras del modelo. Para toda la celda se obtuvo un valor promedio del número de Reynolds de 19.7, el cual está muy por debajo de 1000 por lo que se considera flujo laminar en toda la geometría.

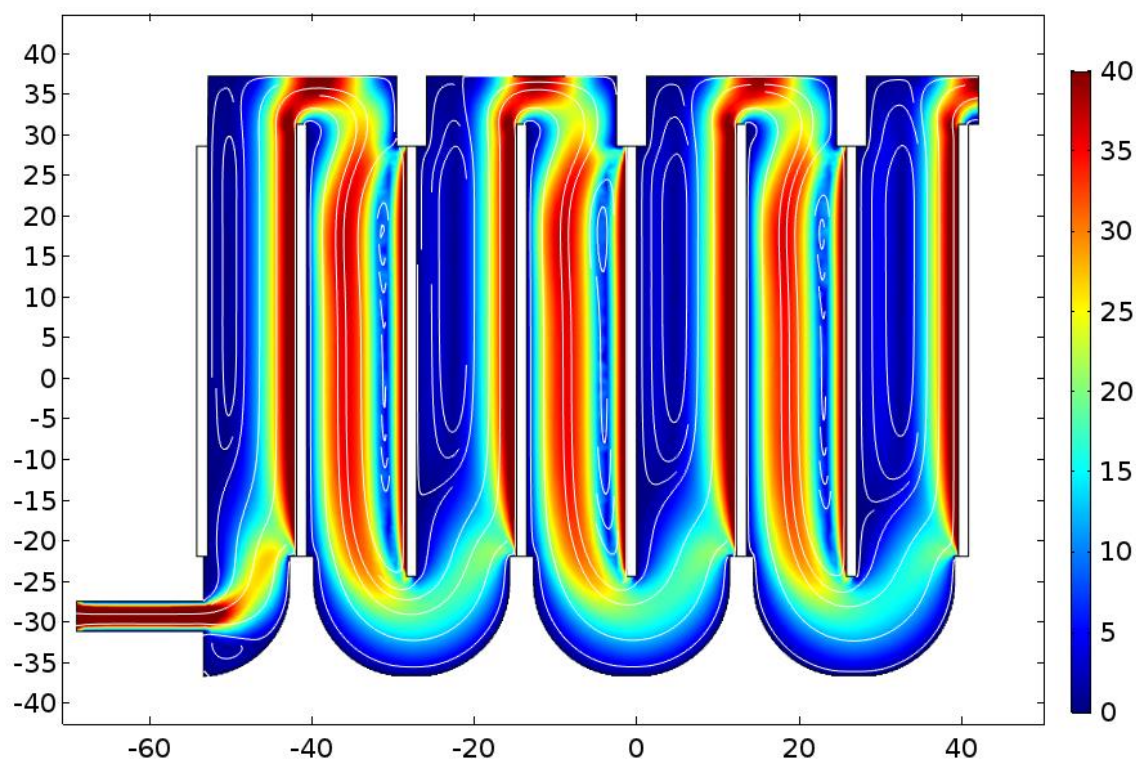


Figura 6.4 Distribución del número de Reynolds en el cuerpo principal de la celda.

Para la distribución de potencial y corriente, se empleó el módulo de distribución de corriente secundaria de COMSOL el cual resuelve la distribución de corriente en el electrolito de acuerdo a la ley de Ohm. Se realizó el modelado de las conexiones en serie y paralelo cambiando la posición de las fronteras de corriente suministrada y tierra eléctrica, la conductividad del electrolito (NaCl) tiene un valor de 0.199 S/m. Las reacciones electroquímicas consideradas en la superficie de los electrodos fueron: la disolución de hierro en el ánodo y la reducción de agua en el cátodo, las cuales se reportan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Reacciones electroquímicas consideradas en el modelo de distribución de corriente.

Reacción	$E_{eq,0}$
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	-0.44
$2H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow H_2 + 2OH^{-}$	-0.82

Dado que se empleó el módulo de distribución de corriente secundaria, se consideró la cinética de los electrodos además de la resistencia de la disolución. Para la relación entre la corriente y el sobre potencial, se usó la expresión de tipo Butler-Volmer para las cinéticas en las interfases tanto de los ánodos como de los cátodos.

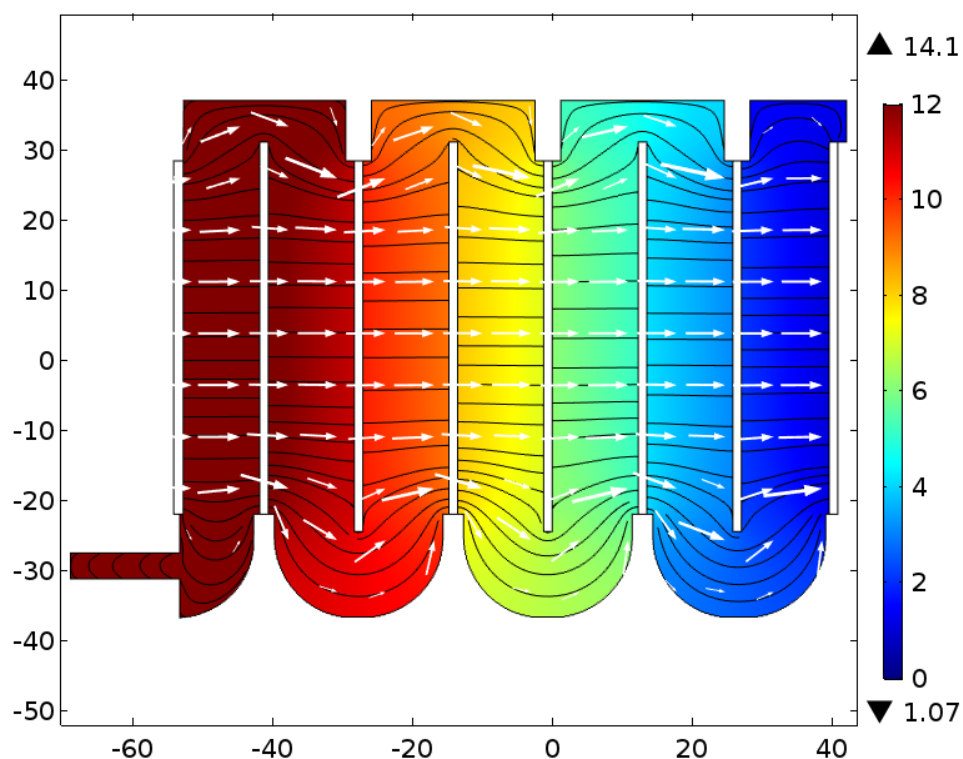


Figura 6.5 Distribución de potencial (escala de color en V) en el electrolito y líneas de corriente para la configuración en serie.

Los resultados de la distribución de potencial en la configuración en serie se muestran en la Figura 6.5 donde se aprecia como el potencial en el electrolito disminuye a medida que nos alejamos del electrodo con la frontera de suministro de corriente. Las líneas de corriente nos indican la dirección de la corriente en el electrolito, las cuales confirman la configuración en serie. En comparación con la configuración en paralelo (Figura 6.6) las líneas de corriente no viajan en la misma dirección en toda la celda, en cambio, viajan de las superficies positivas (ánodos) a las negativas repartidas de forma intercalada a lo largo de la celda. De la misma forma que se observó en los experimentos de la sección anterior, los valores de la diferencia de potencial para la configuración en paralelo son menores que los obtenidos para la configuración en serie.

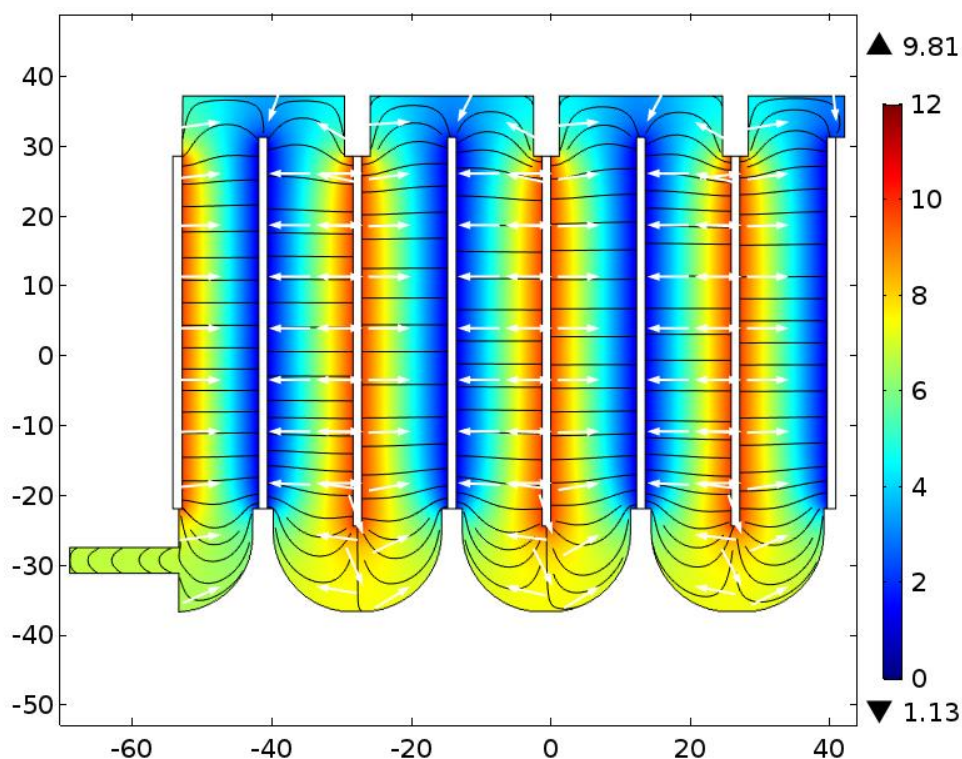


Figura 6.6 Distribución de potencial (escala de color en V) en el electrolito y líneas de corriente para la configuración en paralelo.



La distribución de la corriente en los electrodos nos ayuda a visualizar de mejor manera, las zonas de alta densidad de corriente y, por consiguiente, la distribución de las especies reaccionantes en el medio a lo largo de la celda. Estos resultados se muestran en la Figura 6.7 y la Figura 6.8 para la configuración en serie y paralelo respectivamente.

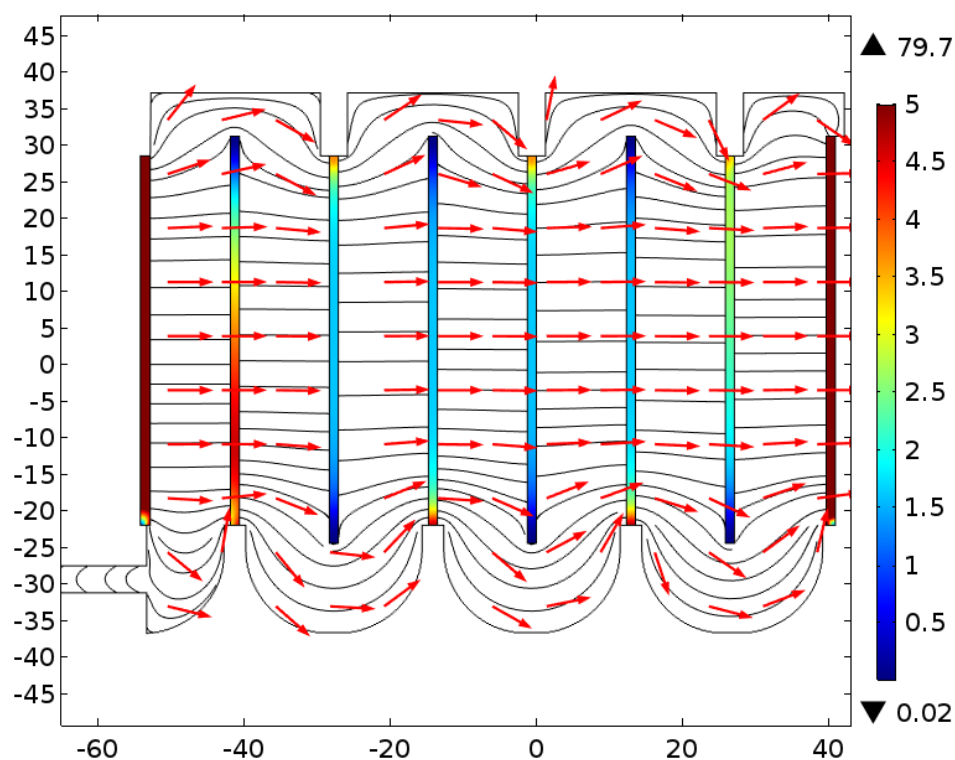


Figura 6.7 Distribución de densidad de corriente en los electrodos y líneas de corriente para la configuración en serie.

De la distribución de corriente en los electrodos para la configuración en serie, se puede apreciar que se tienen perfiles de corriente muy diferentes en cada electrodo y que la mayoría de la densidad de corriente se concentra en los electrodos externos, específicamente donde se encuentran las conexiones eléctricas. Este comportamiento también se observó en los experimentos con la celda de flujo, ya que al retirar los electrodos de la celda después de realizar la síntesis, se observó un mayor desgaste de los ánodos más cercanos al terminal

positivo. Por otro lado, la distribución de corriente en los electrodos con la configuración en paralelo, presenta un perfil (variación) en la dirección vertical, pero se observa un comportamiento idéntico en todos los electrodos, lo cual indica una distribución más homogénea de la corriente a lo largo de la celda en comparación con la configuración en serie. La forma en la que esta diferencia pudiera afectar la morfología de las partículas se discute en la siguiente sección.

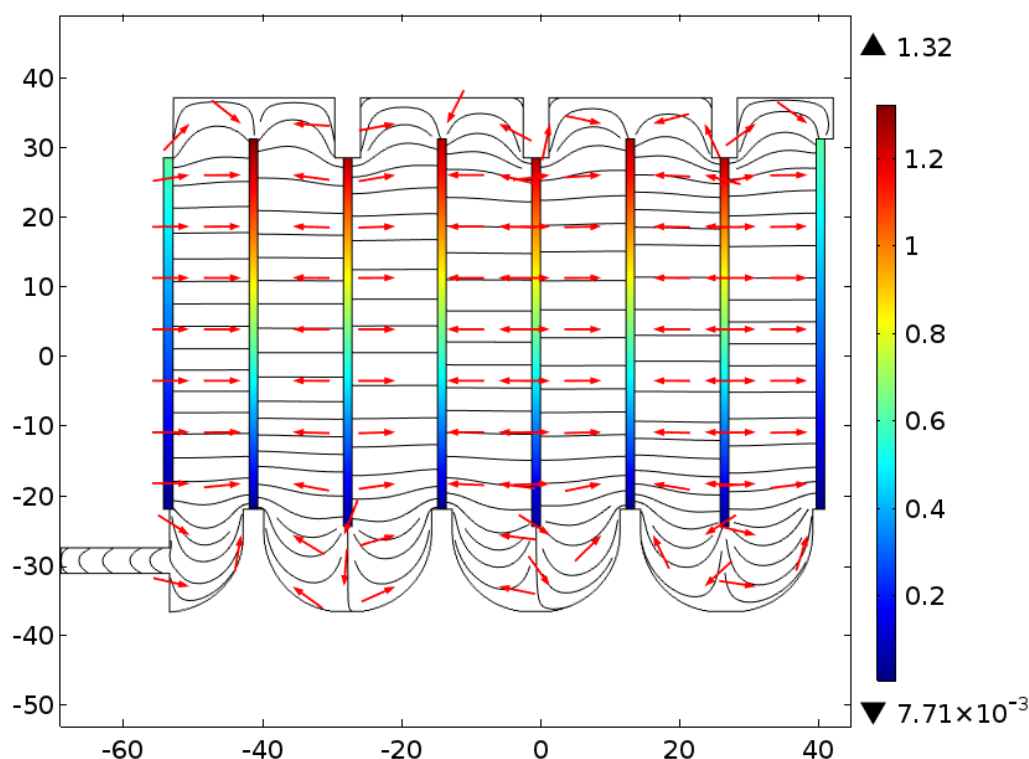


Figura 6.8 Distribución de densidad de corriente en los electrodos y líneas de corriente para la configuración en paralelo.

Modificaciones en el prototipo de la celda pueden hacerse con relativa facilidad para estudiar efectos potenciales como: separación y tamaño de los electrodos, variaciones en la densidad y viscosidad del medio e incluso distribución de especies una vez definidas las velocidades de reacción. Lo anterior ayuda a demostrar la versatilidad de la manufactura por impresión 3D cuando se combina con el modelado por elemento finito.

## 6.2 Caracterización de materiales

Los materiales sintetizados a partir de las diferentes configuraciones eléctricas se evaluaron en función de las características morfológicas, cristalográficas y magnéticas para determinar la configuración que presenta las mejores características en comparación con la síntesis estándar por lotes.

### 6.2.1 Morfología

En la Figura 6.9 se muestra una comparación de las micrografías obtenidas para las muestras sintetizadas empleando las diferentes configuraciones eléctricas estudiadas. Se observa que las micrografías presentan partículas cuasiesféricas para las 3 muestras sintetizadas, sin embargo, se detectó la presencia de una especie secundaria de la forma  $FeOOH$  en las muestras sintetizadas en las configuraciones en serie. Para las muestras obtenidas con la configuración MP-P, no se detectó presencia de especies secundarias y de forma cualitativa se observó que las nanopartículas presentaron tamaños mayores y menos agregados en comparación a los obtenidos en las configuraciones en serie.

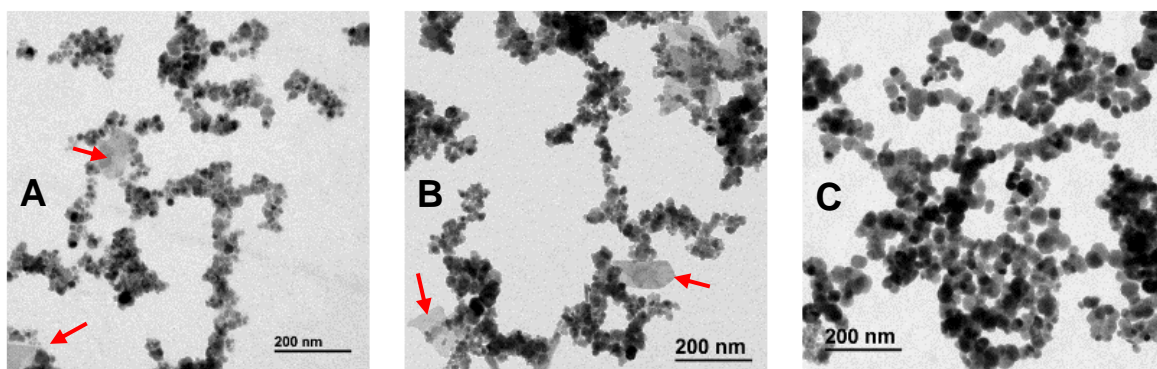


Figura 6.9 Micrografías TEM para: a) BP-S, b) MP-S, c) MP-P.

La diferencia de tamaños entre las nanopartículas sintetizadas en serie y las obtenidas en paralelo, se confirmó mediante las estadísticas de tamaños. Los valores de diámetro medio obtenidos fueron de  $20.4 \pm 0.8$  y  $16.8 \pm 0.8$  nm para BP-S y MP-S respectivamente y para la muestra obtenida con la configuración MP-P las nanopartículas presentaron un diámetro medio de  $29.6 \pm 1.3$  nm. Esto sugiere, que la fase de crecimiento durante la electrosíntesis, se ve favorecida para una configuración en paralelo, lo cual se puede deber a una producción más uniforme de las especies reaccionantes en comparación con los arreglos en serie.

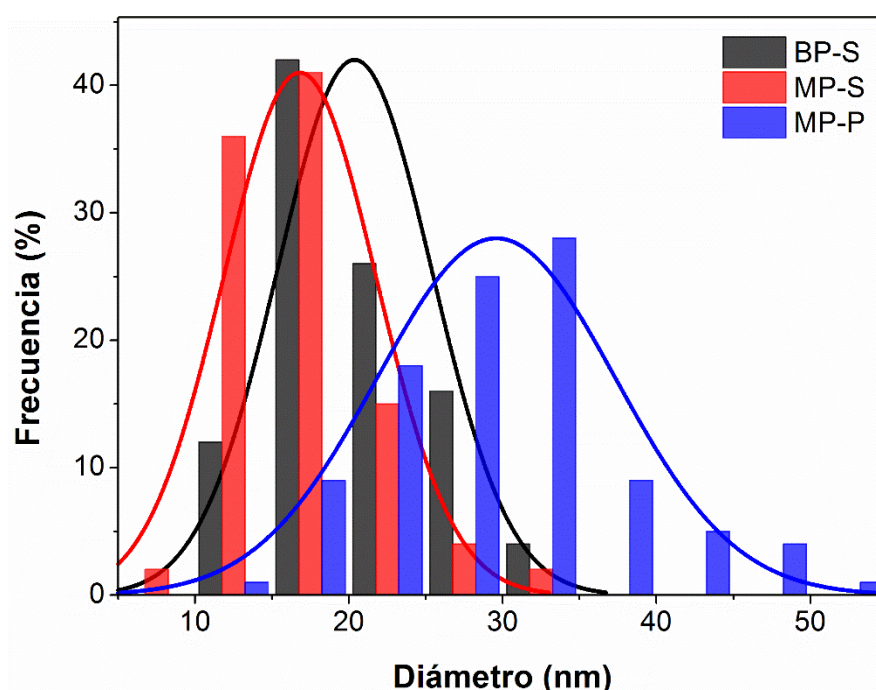


Figura 6.10 Comparación de histogramas de frecuencia para las síntesis en flujo continuo.

En la Figura 6.10 se muestra la comparación de los histogramas obtenidos para las diferentes configuraciones eléctricas empleadas, de los cuales, resulta evidente que las partículas sintetizada con el arreglo MP-P presentan tamaños mayores a las obtenidas para BP-S y MP-S. Un análisis de prueba de hipótesis, para un nivel de significancia de 0.05, demostró que las 3 muestras tienen

diferencias significativas en los valores de tamaño medio, lo cual indica que el tamaño de partícula puede ser ajustado mediante la configuración eléctrica empleada. En comparación con la síntesis estándar que se estudió en el Capítulo IV, las nanopartículas obtenidas con MP-P presentan un tamaño muy similar y con la ventaja de una disminución en la dispersión de tamaños. En la Tabla 6.4 se presenta una recopilación de los parámetros estadísticos calculados.

Tabla 6.4 Parámetros estadísticos para las diferentes configuraciones eléctricas estudiadas.

Configuración	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar	Incertidumbre (nm)	Dispersión (%)
BP-S	20.4	5.03	0.8	3.9
MP-S	16.8	4.97	0.8	4.8
MP-P	29.6	7.77	1.3	4.4
Estándar	34.5	10.8	1.8	5.2

### 6.2.2 Composición y Estructura cristalina

La estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas en flujo continuo se estudió mediante difracción de rayos X de la misma manera que en los experimentos por lotes. En la Figura 6.11 se comparan los difractogramas obtenidos para las 3 configuraciones estudiadas. Para las 3 muestras se observaron los picos asociados a la estructura de espinela inversa de la magnetita, la mayor intensidad se registró en la posición  $2\theta = 35.6^\circ$  la cual corresponde al plano  $(3\ 1\ 1)^3$ . Para las configuraciones BP-S y MP-S se detectó un pico adicional en la posición  $2\theta = 40.5^\circ$ , esta señal no se puede asignar a la fase magnetita e indica la presencia de una fase secundaria de tipo oxihidróxido, específicamente  $\alpha - FeOOH^4$ . La intensidad del pico asociado a esta fase secundaria es mayor para la configuración BP-S, lo cual corresponde a una mayor

presencia de  $\alpha - FeOOH$ , este comportamiento también se observó, de forma cualitativa, en las micrografías TEM.

Se empleó el método de refinamiento Rietveld para ajustar los datos experimentales obtenidos a la estructura de espinela  $Fd3m$ , el resultado del ajuste para la configuración MP-P se muestra en la Figura 6.12, para las configuraciones BP-S y MP-S se ajustó igualmente una única fase debido a que el pico correspondiente a  $\alpha - FeOOH$  es demasiado pequeño y su omisión en el ajuste no afecta de forma apreciable a la bondad del método empleado.

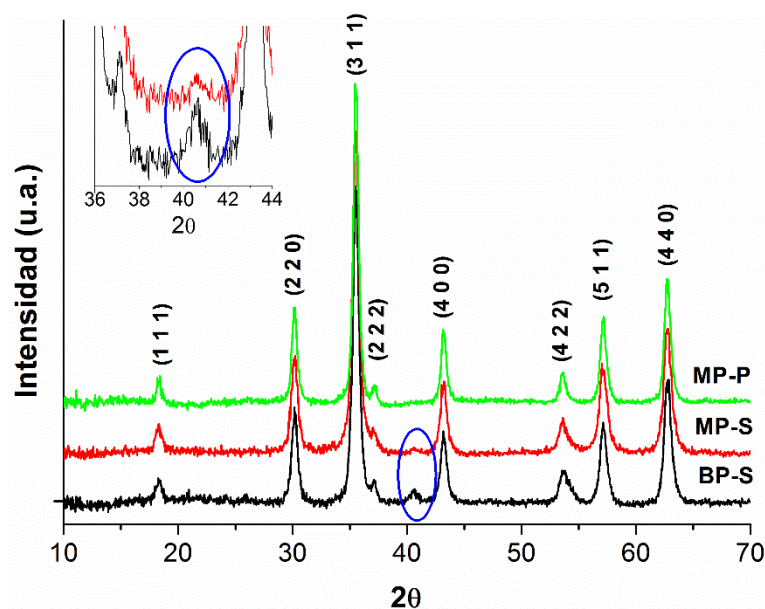


Figura 6.11 Comparación de difractogramas para la síntesis en flujo continuo con diferentes configuraciones eléctricas.

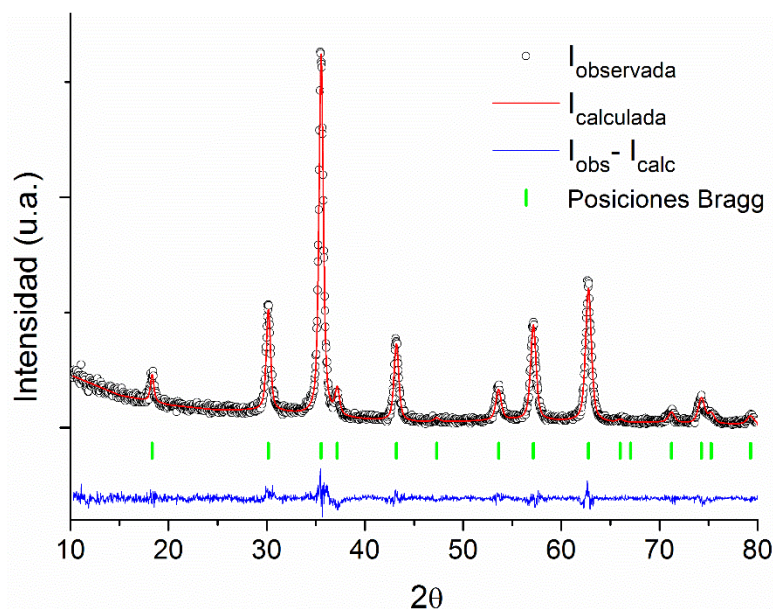


Figura 6.12 Ajuste de refinamiento Rietveld para la configuración MP-P.

La Tabla 6.5 muestra la recopilación de los parámetros obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld para las 3 configuraciones estudiadas, de la misma forma que en caracterizaciones anteriores (Capítulo IV). Los valores de parámetro de red obtenidos ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) están dentro de los valores reportados en la literatura y no se detectaron cambios significativos en función de la configuración eléctrica empleada<sup>4</sup>. Los parámetros de bondad de ajuste ( $R_{\text{Bragg}}$  y  $RF$ ) tienen valores aceptables para este tipo de ajustes.

Tabla 6.5 Parámetros obtenidos para el refinamiento Rietveld.

Configuración	$R_{\text{Bragg}}$	Factor RF	$a$	$b$	$c$
<b>BP-S</b>	5.54	2.87	8.3584	8.3584	8.3584
<b>MP-S</b>	3.60	1.86	8.3620	8.3620	8.3620
<b>MP-P</b>	4.40	2.19	8.3637	8.3637	8.3637



Una comparación entre los tamaños obtenidos por TEM y XRD se muestra en la Tabla 6.6. Las nanopartículas presentan un tamaño de cristal menor que el de partícula, hecho que denota que las nanopartículas no son monocristalinas. Aunque los valores obtenidos por TEM son mayores a los de XRD, la misma tendencia en tamaño se mantiene mediante las 2 técnicas:  $MP - P > BP - S > MP - S$ .

Tabla 6.6 Tamaño de las nanopartículas obtenido a partir de TEM y XRD.

Configuración.	(Rietveld)	
	TEM (nm)	XRD (Rietveld) (nm)
<b>BP-S</b>	$20.4 \pm 0.8$	16.6
<b>MP-S</b>	$16.8 \pm 0.8$	15.0
<b>MP-P</b>	$29.6 \pm 1.3$	21.1

El hecho de que el análisis cuantitativo mediante XRD de la goethita formada al emplear las configuraciones BP-S y MP-S no sea posible, probablemente sea causado por un cierto carácter amorfo que se observa en los espectros Mössbauer, (subespectros verdes en la Figura 6.13), donde el sextete correspondiente ha sido interpretado como una distribución con parámetros promedio de  $H = 40 \pm 2T$  y  $\delta = 0.37 \text{ mm/s}$ , que confirma la formación de  $\alpha\text{-FeOOH}$  en mayor cantidad en la configuración BP-S (45% del Fe presente), que en la MP-S (35% del Fe). Aunque las cantidades de Fe asignadas a la goethita por espectroscopia Mössbauer deberían observarse en los difractogramas, es posible que estemos sobreestimando el área de los subespectros debido a que solapan con la señal de la magnetita. En la muestra obtenida mediante la configuración MP-P, los parámetros hiperfinos indican que la única especie presente es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



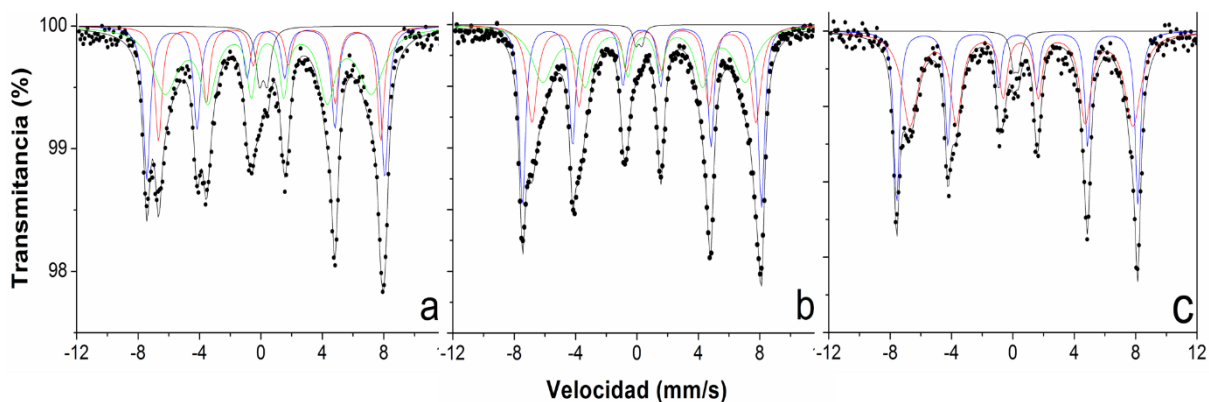


Figura 6.13 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las síntesis en flujo continuo con diferentes configuraciones eléctricas: a) BP-S, b) MP-S y c) MP-P

### 6.2.3 Caracterización magnética

La comparación de las curvas de magnetización obtenidas a temperatura ambiente se muestra en la Figura 6.14 y una recopilación de los parámetros obtenidos a partir de estas curvas se presenta en la Tabla 6.7. La mayor saturación magnética se obtiene para la configuración MP-P, seguido por BP-S y por último MP-S. Este comportamiento está relacionado con el tamaño de partícula. Cuando el tamaño disminuye los efectos superficiales de anisotropía del material se hacen mayores produciendo una disminución en la magnetización de saturación del material<sup>3</sup>. Los valores de coercitividad son pequeños, pero no lo suficiente como para clasificar los materiales como superparamagnéticos, por lo que el comportamiento de las nanopartículas sintetizadas se clasifica como ferrimagnético. La disminución de la magnetización de saturación también puede deberse a un efecto combinado de la disminución de tamaño y la presencia de la fase paramagnética ( $\alpha - FeOOH$ ) detectada mediante TEM y XRD.

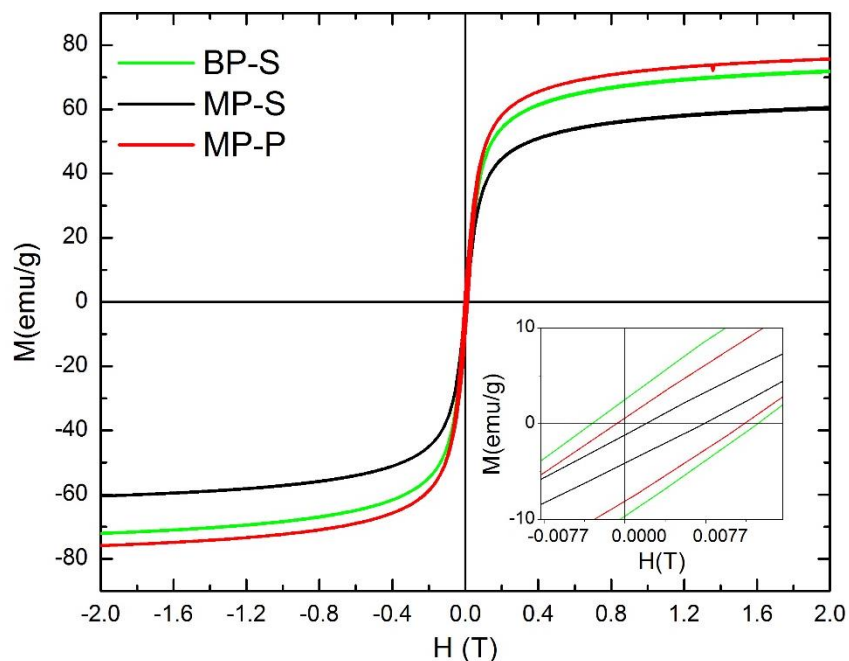


Figura 6.14 Curvas de magnetización a 300 K para las configuraciones: MP-P, MP-S y BP-S.

Tabla 6.7 Recopilación de parámetros magnéticos obtenidos para diferentes configuraciones eléctricas en la síntesis en flujo.

Configuración.	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (mT)
<b>BP-S</b>	73.5	4.3	0.06	0.0079
<b>MP-S</b>	60.1	1.5	0.03	0.0046
<b>MP-P</b>	77.3	6.0	0.08	0.0062

De los resultados discutidos anteriormente, resulta claro que la configuración que presenta las mejores características en términos de: eficiencia energética, morfología, estructura cristalina y propiedades magnéticas, es la MP-P. Debido a lo anterior, en las secciones siguientes, se evaluaron las variaciones de parámetros sobre esta configuración.

### 6.3 Efecto del flujo

Una vez determinada la mejor configuración eléctrica en la síntesis en flujo continuo, se procedió a evaluar los parámetros de síntesis y sus efectos sobre las características de las nanopartículas, comenzando por el estudio del efecto de la variación del caudal de electrolito a la entrada de la celda. El incremento del flujo no cambió de forma significativa la velocidad de producción de  $Fe_3O_4$ . Para el flujo original de  $30\text{ ml min}^{-1}$ , se obtuvo una producción de  $12.1\text{ mg min}^{-1}$ , con el incremento del flujo a  $60$  y  $90\text{ ml min}^{-1}$ , la producción aumentó a  $12.3$  y  $13.2\text{ mg min}^{-1}$  respectivamente. El ligero incremento observado en la producción, se puede atribuir a que, para flujos más elevados, las pérdidas por acumulación en la celda disminuyen debido al incremento de la turbulencia del medio.

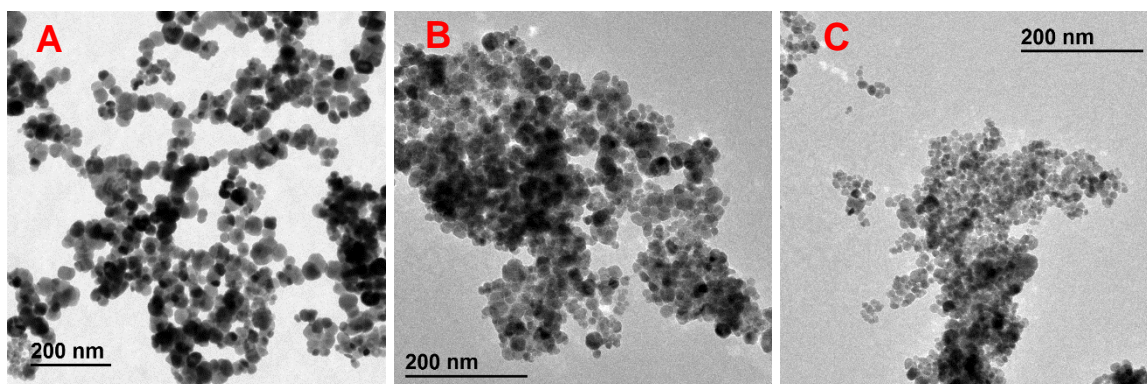


Figura 6.15 Micrografías TEM para la variación del flujo en MP-P A)  $30\text{ ml/min}$ , B)  $60\text{ ml/min}$  y C)  $90\text{ ml/min}$ .

En la Figura 6.15 se muestra una comparación de las micrografías TEM obtenidas para la variación de flujo en la síntesis en continuo, en las cuales se puede apreciar que no existe una presencia significativa de especies secundarias y que las partículas poseen una estructura cuasiesférica para los 3 caudales estudiados. Sin embargo, se observa que las partículas obtenidas para flujos de:  $60$  y  $90\text{ ml/min}$  tienen un tamaño menor al obtenido para la síntesis empleando el flujo de  $30\text{ ml/min}$ .

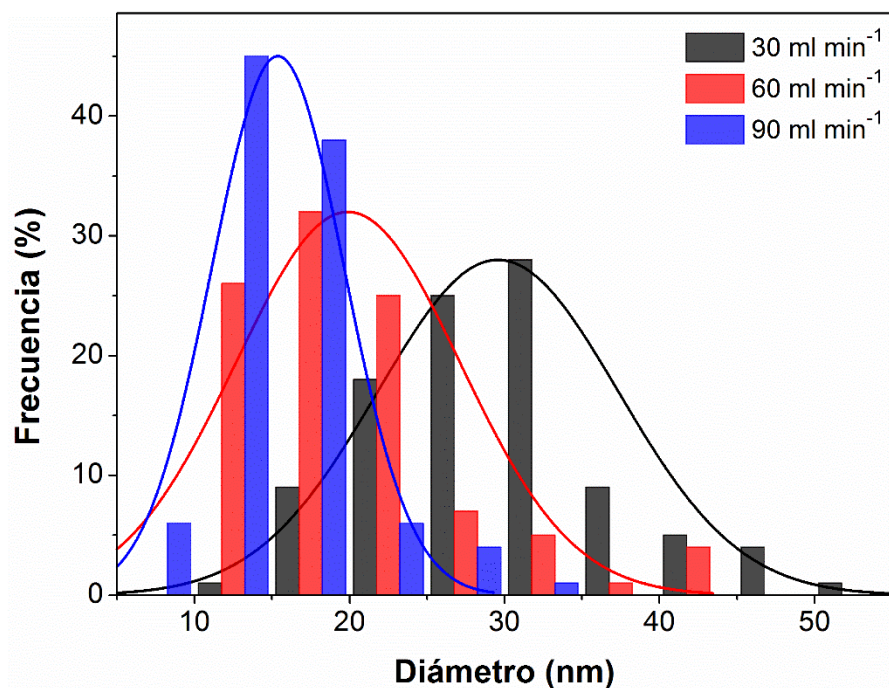


Figura 6.16 Comparación de histogramas para la síntesis en continuo en función del flujo de electrolito.

La disminución del tamaño de partícula al aumentar el caudal de electrolito, se confirmó con los histogramas de frecuencia obtenidos a partir de las mediciones directas de las nanopartículas (Figura 6.16). El diámetro medio se logró disminuir de 29.6 a 15.4 nm para la síntesis con el menor caudal, lo cual representa una disminución del 50% en el tamaño de las partículas. La dispersión de tamaños se mantuvo relativamente constante para las 3 muestras. Una recopilación de los parámetros estadístico obtenidos se muestra en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8 Parámetros estadísticos para la síntesis en continuo en función del flujo de electrolito.

Flujo (ml/min)	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar	Incertidumbre (nm)	Dispersión (%)
30	29.6	7.8	1.3	4.4
60	19.9	6.2	1.0	5.2
90	15.4	4.3	0.7	4.6

El efecto del incremento del caudal en la morfología de las nanopartículas se puede explicar fácilmente debido a la disminución en el tiempo de residencia de las partículas en el cuerpo de la celda, lo cual, ocasiona una interrupción en la fase de crecimiento, disminuyendo de forma efectiva el tamaño de las mismas.

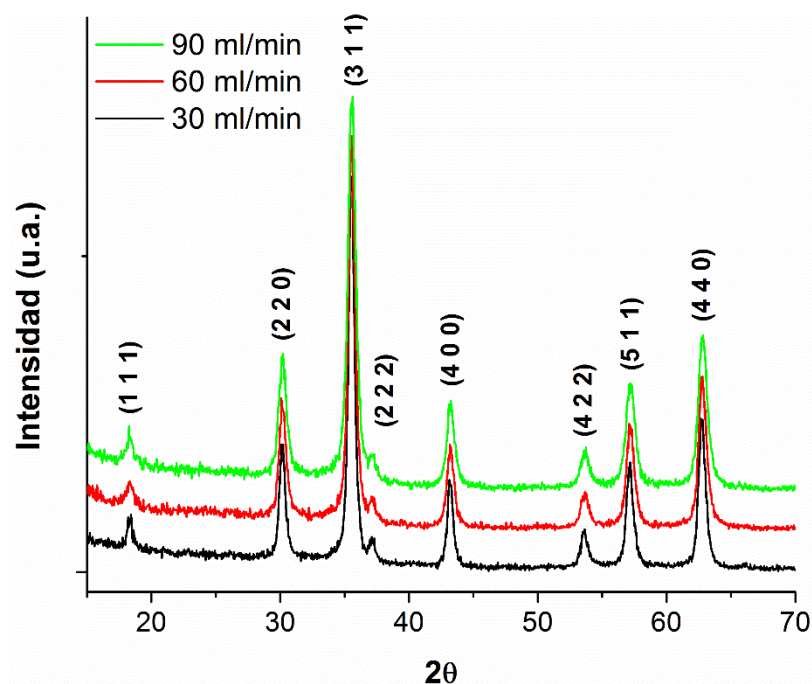


Figura 6.17 Comparación de difractogramas para diferentes valores de flujo de electrolito.

La estructura cristalina se confirmó mediante XRD de la misma manera que en caracterizaciones anteriores. En la comparación de los difractogramas presentada en la Figura 6.17 solo se detectaron los picos asociados a la presencia de magnetita, sin señales correspondientes a fases secundarias, lo cual confirma las observaciones realizadas sobre las micrografías TEM. A partir del refinamiento Rietveld, los valores de parámetro de red se encuentran dentro de lo reportado en la literatura<sup>5-8</sup> y no se presentaron variaciones en función del caudal empleado. Adicionalmente los valores de los parámetros de bondad de ajuste son satisfactorios para este tipo de análisis. Una recopilación de los resultados obtenidos de los refinamientos Rietveld se muestran en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9 Resultados de los refinamientos Rietveld obtenidos para la variación del flujo en la síntesis en continuo.

Flujo (ml/min)	$R_{Bragg}$	Factor RF	a	b	c
30	4.40	2.19	8.3637	8.3637	8.3637
60	4.04	2.16	8.3638	8.3638	8.3638
90	3.78	2.01	8.3621	8.3621	8.3621

Al comparar los resultados de tamaños obtenidos entre las 2 técnicas empleadas (TEM y XRD), se logró observar la misma tendencia de disminución de tamaño medio con el incremento del caudal (Tabla 6.10). Las diferencias entre tamaño de partícula (TEM) y tamaño de cristal (XRD) se hacen menores a medida que se incrementa el flujo, hasta el punto en el que se obtienen partículas monocristalinas para la síntesis empleando un caudal de 90 ml/min debido a que el tamaño de cristal y el de partícula son virtualmente iguales.

Tabla 6.10 Comparación de tamaños para diferentes flujos calculados mediante TEM y XRD.

Flujo (ml/min)	TEM (nm)	XRD (Rietveld) (nm)
30	29.6 ± 1.3	21.1
60	19.9 ± 1.0	17.8
90	15.4 ± 0.7	15.6

## 6.4 Efecto de la corriente

En la Figura 6.18 se muestra una comparación de las micrografías obtenidas para la variación de la corriente suministrada a la celda de flujo empleando la configuración MP-P. En las micrografías que corresponden a 200 y 300 mA de corriente, se puede observar que existe una presencia importante de una fase secundaria, la cual se asignó a  $\alpha - FeOOH$  debido a la morfología que presenta. Las partículas de magnetita obtenidas para corrientes de 200 y 300 mA, presentan la misma forma que las sintetizadas con 100 mA para MP-P y los tamaños no presentan variaciones significativas en las observaciones cualitativas sobre las micrografías. El incremento de la corriente generó un aumento en la velocidad de producción de nanopartículas: 24.8 mg/min para 200 mA y 47.5 mg/min para 300 mA, lo cual representa una mejoría de aproximadamente 100 y 290 % respectivamente.



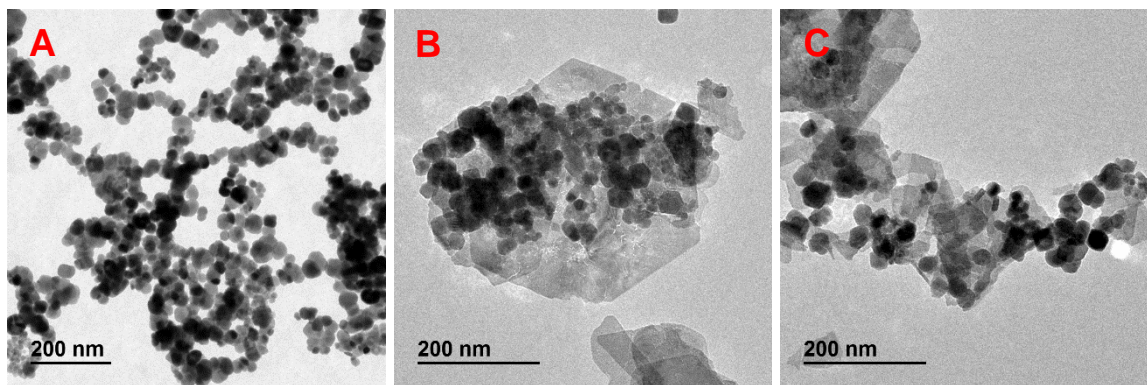


Figura 6.18 Micrografías TEM para la variación de la corriente en MP-P A) 100 mA, B) 200 mA y C) 300 mA.

Los histogramas de frecuencia de la Figura 6.19 comprueban el efecto nulo de la corriente en la morfología de las partículas. El tamaño medio de las nanopartículas y la dispersión se mantuvieron constantes tal y como se puede observar en la Tabla 6.11.

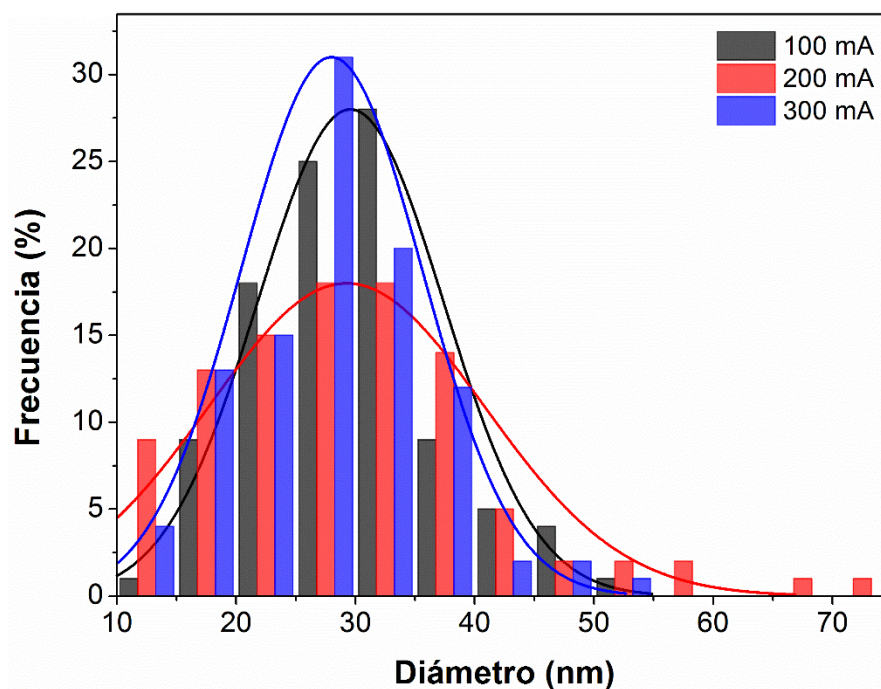


Figura 6.19 Comparación de histogramas para la síntesis en continuo en función de la corriente suministrada.



Tabla 6.11 Parámetros estadísticos obtenidos de las micrografías de la variación de la corriente.

Corriente (mA)	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar	Incertidumbre (nm)	Dispersión (%)
100	29.6	7.8	1.3	4.4
200	29.3	11.6	1.9	6.5
300	28.0	7.6	1.3	4.6

De estos resultados se puede observar que el incremento de la corriente no afectó el tamaño de las nanopartículas de forma significativa. Este comportamiento también se observó en los experimentos de la síntesis por lotes con diferentes corrientes aplicadas, lo cual puede deberse al hecho de que el incremento de la corriente ocasiona un aumento en el número de núcleos formados, pero no afecta la fase de crecimiento de las nanopartículas.

Los difractogramas obtenidos para las muestras, presentan picos con intensidades significativas que no pueden asociarse con la fase magnetita y que se asignaron a la fase secundaria  $\alpha - FeOOH$ . De los refinamientos Rietveld se observó un incremento de la presencia de la fase secundaria al aumentar la corriente suministrada (del 21 al 29 %), los tamaños de cristal se mantuvieron relativamente constantes con 19.6 y 20.3 nm para 200 y 300 mA respectivamente en comparación con los 21.1 nm obtenidos para 100 mA.

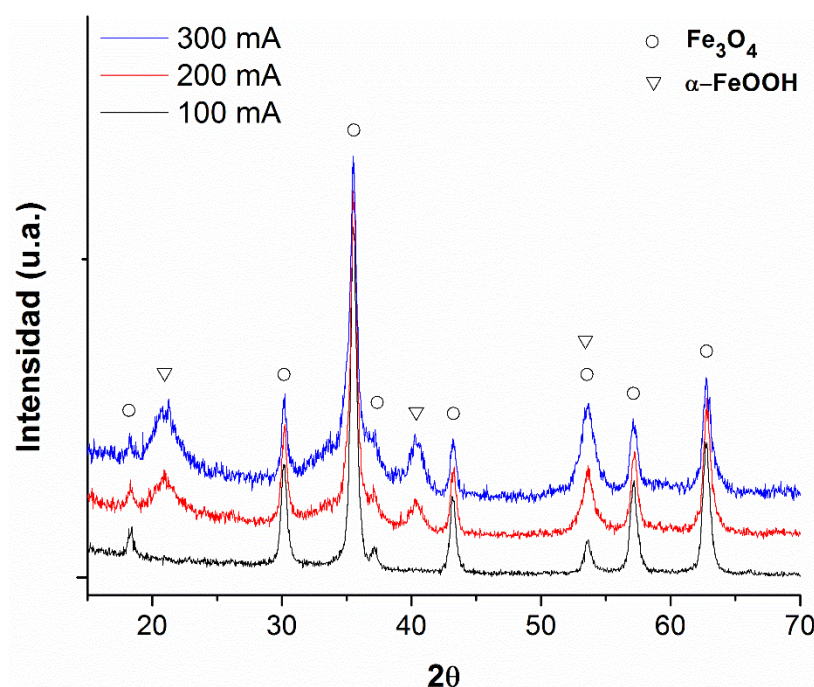


Figura 6.20 Comparación de difractogramas para diferentes valores de flujo de electrolito.

De los resultados anteriores, resulta claro que el aumento de la corriente no influye en la morfología de las nanopartículas, pero si promueve la formación de especies secundarias que disminuyen la pureza de los materiales sintetizados. Como se discutió en el Capítulo V, es muy probable que la formación de  $Fe_3O_4$  sea de naturaleza química, la cual está limitada por el proceso de transformación topotáctica de las especies oxihidróxido  $FeOOH$  en presencia de especies iónicas  $Fe^{2+}$ . Al aumentar la corriente en el sistema, se produce un exceso de especies  $Fe^{2+}$  que se transforma de forma preferente en  $Fe(OH)_2$  debido al incremento en la corriente y las condiciones de alto pH que conlleva. Este exceso de especies hidroxiladas es eventualmente oxidado por el oxígeno disuelto en el medio y permanece sin sufrir una transformación topotáctica a  $Fe_3O_4$ . Lo anterior ocasionaría el incremento en la presencia de especies del tipo  $FeOOH$  observado en los difractogramas de la Figura 6.20 sin afectar de forma significativa el tamaño de las partículas.

## Conclusiones.

En este capítulo se exploró la viabilidad de un esquema de síntesis en flujo continuo como alternativa para el incremento de la producción de nanopartículas de magnetita.

- Se logró construir un prototipo funcional de celda en flujo para la síntesis de nanopartículas de magnetita empleando impresión 3D.
- La evaluación de las diferentes configuraciones eléctricas, demostró que el arreglo de electrodos monopolares en paralelo (MP-P) presenta la mejor velocidad de producción y eficiencia energética.
- Las simulaciones mediante el software de elemento finito COMSOL, sugieren que la configuración en paralelo presenta una mejor distribución de la densidad de corriente en los electrodos, lo cual puede explicar la mejor eficiencia observada en el arreglo MP-P en comparación con BP-S y MP-S. Adicionalmente, las simulaciones mostraron un comportamiento laminar ( $Re < 2000$ ) en todo el cuerpo de la celda.
- Las nanopartículas sintetizadas en la configuración MP-P presentaron características casi idénticas a las obtenidas en la síntesis estándar, con un tamaño medio de 30 nm y una dispersión de tamaños ligeramente mejor que la metodología estándar, además, la producción fue 6.3 veces mayor. Lo anterior confirma que se logró implementar el prototipo de celda en flujo para la producción de nanopartículas de magnetita en una escala mayor al esquema de síntesis estándar.
- La morfología de las partículas pudo ser ajustada mediante cambios en el flujo de electrolito suministrado a la celda. Fue posible disminuir el tamaño de partícula hasta a 15.4 nm aumentando el flujo de 30 a 90  $ml\ min^{-1}$  sin

comprometer la estructura cristalina de las partículas y con una producción casi idéntica. Un incremento en la corriente suministrada generó un aumento en la cantidad de material sintetizado, sin embargo, también originó una presencia importante de especies secundarias del tipo  $FeOOH$ .

## Referencias

1. Demirci, Y., Pekel, L. C. & Albaz, M. Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment. *Int. J. Electrochem. Sci.* **10**, 2685–2693 (2015).
2. Khaled, B. *et al.* Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* (2015). doi:10.1016/j.arabjc.2014.12.012
3. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M. P. & Herrasti, P. Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim. Acta* **53**, 3436–3441 (2008).
4. Mazarío, E., Herrasti, P., Morales, M. P. & Menéndez, N. Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *Nanotechnology* **23**, 355708 (2012).
5. Mendoza Zélis, P., Pasquevich, G. A., Stewart, S. J., Fernández van Raap, M. B. & Apesteguy, J. Structural and magnetic study of zinc-doped magnetite nanoparticles and ferrofluids for hyperthermia applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, (2013).
6. Mazario, E. *et al.* One-pot electrochemical synthesis of polydopamine coated magnetite nanoparticles. *RSC Adv.* **4**, 48353–48361 (2014).
7. Li, T., Huang, C., Ruan, P. & Chuang, K. In vivo anti-cancer efficacy of magnetite nanocrystal-based system using locoregional hyperthermia combined with 5-fluorouracil chemotherapy. *Biomaterials* **34**, 7873–7883 (2013).
8. Lozano, I., Casillas, N., Ponce de León, C., Walsh, F. C. & Herrasti, P. New insights into the electrochemical formation of magnetite nanoparticles. **164**, 184–191 (2017).